ONDO PIZZOFALCONE

NAZIONALE
B. Prov.
XII
185
BIBLIOTECA
VITT. EM. III
NAPOLI

BLIOTECA PROVINCIALE

Armadio VI

Palchetto

Num.° d' ordine 44 5467

Digitized by Google

~~101~~
~~6~~
~~9-11~~

B Prov
XII
185-187

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

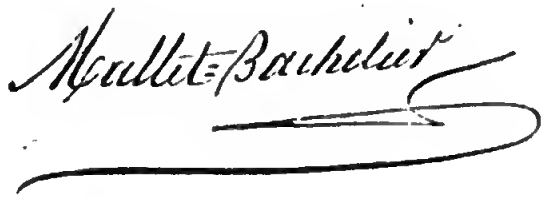
CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

Digitized by Google

L'Auteur et l'Éditeur de cet Ouvrage se réservent le droit de le traduire ou de le faire traduire en toutes langues. Ils poursuivront, en vertu des Lois, Décrets et Traités internationaux, toutes contrefaçons, soit du texte, soit des gravures, ou toutes traductions faites au mépris de leurs droits.

Le dépôt légal de cet Ouvrage a été fait à Paris dans le cours de 1860, et toutes les formalités prescrites par les Traités sont remplies dans les divers États avec lesquels la France a conclu des conventions littéraires.

Tout exemplaire du présent Ouvrage qui ne porterait pas, comme ci-dessous, la signature de l'Éditeur, sera réputé contrefait. Les mesures nécessaires seront prises pour atteindre, conformément à la loi, les fabricants et les débitants de ces exemplaires.



Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue du Jardinet, 12

Digitized by Google

644233

2

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

ÉLÉMENTAIRE.

LEÇONS PROFESSÉES A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS,

Examinateur de sortie pour la Chimie à l'École impériale Polytechnique, Essayeur à la Monnaie de Paris, Chevalier de la Légion d'honneur, et des ordres de Saint-Maurice et Saint-Lazare, Membre de la Société Philomathique de Paris, de l'Académie des Sciences et Belles-Lettres de Rouen, etc.

DEUXIÈME ÉDITION.

TOME PREMIER,

ILLUSTRÉ DE 130 FIGURES SUR BOIS INTERCALÉES DANS LE TEXTE ET DE 4 PLANCHES.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1860

(L'Auteur et l'Éditeur de cet Ouvrage se réservent le droit de traduction.)

Digitized by Google

A

MONSIEUR CHEVREUL,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

MONSIEUR ET CHER MAITRE,

En vous offrant la seconde édition de cet Ouvrage, je suis heureux de vous renouveler publiquement les sentiments de ma vive gratitude. Veuillez donc accepter cette œuvre, que j'eusse désirée plus digne de vous, comme l'hommage d'un profond respect envers le Savant illustre qui guida mes premiers pas, et d'une reconnaissance sans bornes pour le Protecteur dévoué qui m'a constamment soutenu dans la lutte, assisté dans le travail.

Votre élève tout dévoué,

AUG. CAHOURS.

Paris, 1860.

Digitized by Google

Digitized by Google

AVANT-PROPOS.

L'accueil bienveillant que le public a daigné faire à ce Livre m'encourage à en faire paraître une seconde édition. Au lieu d'adopter, comme précédemment, la division par Leçons, j'ai préféré le partager en Chapitres, dont l'ensemble forme trois volumes. Cette modification, quoique fort simple, m'a permis de pouvoir donner à cet Ouvrage de plus grands développements.

Le premier volume comprend l'étude des métalloïdes et de leurs composés principaux ; il renferme l'ensemble des connaissances exigées pour le Baccalauréat et pour les examens des Candidats aux diverses Écoles. Je me suis efforcé de combler quelques lacunes et de développer plusieurs parties qui n'étaient qu'ébauchées dans la première édition. C'est ainsi que j'ai cru devoir m'étendre un peu plus que je ne l'avais fait sur la théorie de la combustion, et consacrer quelques pages à l'étude de cette curieuse modification de l'oxygène qu'on désigne sous le nom d'*ozone*. J'ai pareillement résumé, d'une manière sommaire, les recherches pleines d'intérêt que MM. Wöhler et Buff ont publiées récemment sur le silicium. Ce premier volume renferme en un mot, sous une forme succincte, tout ce que la science présente aujourd'hui de plus important relativement aux corps non métalliques.

Dans le second volume, qui est entièrement consacré à l'étude des métaux, je commence par esquisser des généralités relatives à ces corps, aux oxydes, aux chlorures, etc., aux sels. Ces généralités une fois établies, je passe en revue les métaux les plus usuels, ainsi que leurs combinaisons, en ne considérant toutefois que celles qui sont susceptibles d'applications ou qui présentent un certain intérêt théorique. Cette seconde partie renferme peu de faits nouveaux et n'a reçu que d'assez faibles modifications. Les recherches des chimistes ne

nous ayant appris, dans ces derniers temps, que fort peu de chose sur ces matières, j'ai dû me borner à développer davantage certaines parties.

Le troisième volume, qui traite exclusivement des composés organiques, présente au contraire des modifications assez considérables qu'ont déterminées les travaux importants publiés postérieurement à cette première édition.

C'est ainsi que j'ai tracé d'une manière plus détaillée l'histoire des alcools, que je divise en alcools monatomiques, diatomiques et triatomiques. En outre, et pour éviter toute confusion à l'égard de composés dont le nombre tend à s'accroître chaque jour, à côté des alcools proprement dits, dont celui qu'on retire du vin peut être considéré comme le type, j'ai cru devoir établir un groupe particulier que je désigne sous le nom d'*alcoolides*. Ces composés, qui présentent un ensemble de réactions entièrement comparables à celles de l'alcool vinique, et dont l'histoire est calquée sur celle de ce corps et de ses congénères, n'en diffèrent, en effet, que par la composition du radical. Les recherches importantes de M. Hofmann sur les alcalis polyatomiques m'ont engagé à donner une très-grande extension au chapitre relatif à l'histoire des bases organiques. Enfin, en raison de l'importance du sujet, j'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à consacrer un chapitre tout entier à l'étude des radicaux organo-métalliques, en me fondant tant sur mes propres recherches que sur les travaux de M. Frankland, à qui l'on doit la découverte de ce groupe de produits si curieux.

Je me suis efforcé de mettre cette *seconde édition* en harmonie avec l'état actuel de la science, autant qu'il est possible de le faire avec un cadre aussi restreint. Puissé-je avoir atteint mon but.

AUG. CAHOURS.

Paris, 1860.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER.

Pages.

Dédicace..... v
Avant-propos..... vii

CHAPITRE PREMIER.

Différents points de vue sous lesquels on peut considérer les corps. 1
Distinction entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques..... 3
Caractères essentiels des phénomènes chimiques..... 5
Corps simples et composés..... 6
Affinité..... 8
Dissolution..... 11
Cohésion..... 12
Différents états de la matière..... 12
Cristallisation..... 14
Dimorphisme et polymorphisme..... 16
Isomorphisme..... 17
Causes qui modifient la cohésion et l'affinité..... 19
Phénomènes catalytiques..... 23

CHAPITRE DEUXIÈME.

Équivalents chimiques. Lois de Gay-Lussac relatives à la combinaison des gaz..... 24
Loi de Richter..... 27
Tableau des équivalents chimiques..... 30
Hypothèse de Prout..... 31
Loi de Wenzel..... 32
Loi des proportions multiples..... 34
Détermination pratique des équivalents..... 35
Nomenclature chimique..... 37

CHAPITRE TROISIÈME.

Pages.
Oxygène. Différents modes de préparation..... 48
Propriétés de l'oxygène..... 54
Allotropie de l'oxygène. Ozone..... 56
Hydrogène. Procédés de préparation..... 61
Propriétés de l'hydrogène..... 65
Circonstances dans lesquelles l'hydrogène et l'oxygène s'unissent. 70
Chalumeau à gaz..... 72
Moyen d'emmagasiner les gaz. Gazomètres..... 73

CHAPITRE QUATRIÈME.

Eau ou protoxyde d'hydrogène..... 75
Eau solide..... 76
Eau liquide..... 80
Eau à l'état de vapeur..... 81
Marmite de Papin..... 84
Eau à l'état sphéroïdal..... 85
Examen des eaux naturelles..... 88
Purification des eaux naturelles. Distillation..... 95
Propriétés chimiques de l'eau..... 98
Méthodes analytiques employées pour établir la composition de l'eau..... 100
Méthodes synthétiques. Eudiomètre..... 101
Méthode de M. Dumas..... 105
Détermination de l'équivalent de l'hydrogène..... 106
Eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène..... 108

CHAPITRE CINQUIÈME.

Procédés employés pour la préparation de l'azote..... 113
Propriétés de l'azote..... 117
Analyse qualitative de l'air. Expérience de Lavoisier..... 118
Analyse de l'air par le phosphore..... 121
Analyse eudiométrique..... 123
Analyse par l'acide pyrogallique..... 124
Procédé de MM. Dumas et Boussingault..... 125
Détermination de la proportion d'acide carbonique et de vapeur d'eau contenus dans l'air..... 127
Analyse de l'air confiné..... 131
Théorie de la combustion..... 133
Théorie de la flamme..... 136

Digitized by Google

CHAPITRE SIXIÈME.

Pages.
Combinaisons de l'azote avec l'oxygène. Protoxyde d'azote..... 142
Bioxyde d'azote..... 149
Acide azoteux..... 151
Acide hypoazotique..... 152
Acide azotique..... 155

CHAPITRE SEPTIÈME.

Ammoniaque. Circonstances de sa production..... 166
Préparation..... 167
Composition..... 169
Propriétés chimiques..... 170
Théorie de l'ammonium..... 174

CHAPITRE HUITIÈME.

Historique de la découverte du phosphore..... 179
Propriétés physiques et chimiques..... 181
Extraction..... 184
Purification..... 187
Applications..... 188

CHAPITRE NEUVIÈME.

Combinaisons du phosphore avec l'oxygène. Acide phosphorique anhydre..... 191
Combinaisons de l'acide phosphorique avec l'eau..... 194
Acide métaphosphorique..... 196
Acide phosphorique ordinaire..... 197
Acide pyrophosphorique..... 198
Composition de l'acide phosphorique..... 200
Acide phosphoreux..... 200
Acide phosphatique..... 203
Acide hypophosphoreux..... 204

CHAPITRE DIXIÈME.

Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène..... 206
Hydrogène phosphoré gazeux. Préparation..... 208
Propriétés..... 210
Composition..... 211

Digitized by Google

Pages.
Hydrogène phosphoré liquide..... 212
Hydrogène phosphoré solide..... 214

CHAPITRE ONZIÈME.

Arsenic..... 215
Combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène. Acide arsénieux..... 216
Acide arsénique..... 219
Combinaisons de l'arsenic avec l'hydrogène..... 220
Hydrogène arsénié..... 221
Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement..... 222

CHAPITRE DOUZIÈME.

Soufre..... 227
Cristallisation du soufre. — Dimorphisme..... 228
Modification que le soufre éprouve de la part de la chaleur..... 229
Anomalies de la vapeur de soufre..... 230
Soufre mou..... 231
Variations dans le point de fusion du soufre..... 233
Hypothèse de M. Berthelot sur l'état du soufre dans les combinaisons..... 235
Extraction et purification du soufre..... 236

CHAPITRE TREIZIÈME.

Acide sulfureux. Divers modes de préparation..... 240
Liquéfaction de ce gaz..... 243
Action des corps simples..... 245
Action des corps composés..... 246
Composition de l'acide sulfureux..... 248
Acide sulfurique anhydre..... 249
Acide sulfurique de Nordhausen..... 251
Acide sulfurique hydraté. Examen des différents hydrates..... 253
Composition de l'acide sulfurique..... 259
Théorie de la fabrication de l'acide sulfurique..... 260
Appareils employés dans les arts. Préparation industrielle..... 262
Acide hyposulfureux..... 265
Série thionique. Acide hyposulfurique..... 266
Acide hyposulfurique monosulfuré ou trithionique..... 268
Acide hyposulfurique bisulfuré ou tétrathionique..... 268
Acide hyposulfurique trisulfuré ou pentathionique..... 269

Digitized by Google

CHAPITRE QUATORZIÈME.

Pages.
Divers procédés de préparation de l'acide sulfhydrique..... 271
Propriétés physiques..... 273
Action des corps simples..... 275
Action des corps composés..... 277
Composition..... 279
Bisulfure d'hydrogène..... 280
Combinaisons du soufre avec le phosphore..... 282
Combinaisons du soufre avec l'arsenic..... 283
Sélénium..... 284
Tellure..... 286

CHAPITRE QUINZIÈME.

Préparation du chlore. Propriétés physiques..... 288
Propriétés chimiques..... 290
Action du chlore sur les matières organiques. Applications au blanchiment..... 294
Chlore insolé..... 296

CHAPITRE SEIZIÈME.

Combinaisons du chlore avec l'oxygène..... 298
Acide chlorique..... 299
Acide perchlorique..... 301
Acide hypochlorique..... 303
Acide chloreux..... 303
Acide hypochloreux..... 305

CHAPITRE DIX-SEPTIÈME.

Acide chlorhydrique. Préparation..... 308
Propriétés physiques..... 309
Composition..... 310
Action de l'eau. Préparation de la dissolution d'acide chlorhydrique..... 312
Propriétés chimiques..... 315
Eau régale..... 316
Chlorure d'azote..... 317
Chlorures de soufre..... 318
Chlorures de phosphore..... 319
Chlorure d'arsenic..... 322

CHAPITRE DIX-HUITIÈME.

Pages.
Préparation et propriétés du brome..... 323
Acide bromique..... 325
Acide bromhydrique..... 326
Extraction et propriétés de l'iode..... 328
Combinaisons de l'iode avec l'oxygène..... 332
Acide iodhydrique..... 332
Iodure d'azote..... 335
Iodures de phosphore..... 336
Fluor..... 337
Acide fluorhydrique..... 337
Gravure sur verre..... 339

CHAPITRE DIX-NEUVIÈME.

Bore..... 341
Préparation et propriétés du bore amorphe..... 341
Préparation et propriétés du bore graphitoïde..... 342
Préparation et propriétés du bore cristallisé ou diamant de bore. 343
Acide borique..... 344
Fluorure de bore..... 347
Acide fluoborique..... 348
Chlorure de bore..... 349
Bromure de bore..... 350
Sulfure de bore..... 350
Silicium..... 351
Acide silicique ou silice..... 352
Sesquioxyde de silicium..... 356
Hydrogène silicié..... 357
Fluorure de silicium..... 358
Acide hydrofluosilicique..... 359
Chlorure de silicium..... 360
Chlorhydrate de sesquichlorure de silicium..... 361
Bromure de silicium..... 363
Bromhydrate de sesquibromure de silicium..... 363
Iodhydrate de sesqui-iodure de silicium..... 363
Sulfure de silicium..... 364

CHAPITRE VINGTIÈME.

Propriétés générales du carbone..... 366
Diamant..... 367

Digitized by Google

Pages.
Graphite. 372
Anthracite..... 373
Coke..... 374
Noir de fumée..... 374
Charbon de l'essence de térébenthine et des cornues à gaz..... 376
Charbon de sucre. 376
Préparation du charbon de bois. Procédé des meules. Distillation. 376
Charbon d'os ou noir animal..... 380
Décoloration des substances de nature organique par le charbon d'os..... 381
Absorption des gaz par le charbon. 381
Propriétés chimiques du charbon. 383

CHAPITRE VINGT ET UNIÈME.

Combinaisons du carbone avec l'oxygène. Divers modes de préparation de l'acide carbonique..... 384
Propriétés de l'acide carbonique gazeux..... 386
Liquéfaction et solidification de l'acide carbonique..... 387
Dissolution d'acide carbonique. 392
Propriétés chimiques de l'acide carbonique. 393
Composition de l'acide carbonique... 394
État naturel de l'acide carbonique. 396
Oxyde de carbone. Préparation..... 397
Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de carbone..... 399
Acide chloroxycarbonique. 400
Composition de l'oxyde de carbone..... 401

CHAPITRE VINGT-DEUXIÈME.

Considérations générales sur la production des carbures d'hydrogène..... 402
Hydrogène protocarboné ou gaz des marais. Action de l'oxygène et du chlore..... 405
Analyse du gaz des marais. 407
Production spontanée et préparation..... 408
Hydrogène bicarboné ou gaz oléfiant. Préparation..... 411
Propriétés physiques et chimiques. 413
Analyse du gaz oléfiant..... 417
Propylène. 418
Butylène. 419
Amylène et paramylène..... 420

Digitized by Google

Oléène et élaène..... 421
Caprylène..... 421
Céténe..... 421

CHAPITRE VINGT-TROISIÈME.

Combinaisons du carbone avec l'azote, le chlore et le soufre. Cyanogène. Préparation..... 423
Propriétés physiques et chimiques..... 425
Analyse..... 428
Acide cyanhydrique..... 429
Combinaisons du cyanogène avec l'oxygène..... 433
Acide cyanique..... 433
Acide cyanurique..... 435
Combinaisons du cyanogène avec le chlore..... 437
Chlorure de cyanogène gazeux..... 437
Chlorure de cyanogène liquide..... 440
Chlorure de cyanogène solide..... 441
Bromure de cyanogène..... 441
Iodure de cyanogène..... 442
Combinaisons du chlore avec le carbone..... 443
Chlorure de carbone correspondant au gaz des marais..... 443
Chlorure de carbone correspondant au carbure d'hydrogène C^4H^8. 444
Chlorure de carbone correspondant au gaz oléfiant..... 445
Sulfure de carbone. Préparation..... 445
Propriétés physiques et chimiques..... 447
Composition. Analogies entre le sulfure de carbone et l'acide carbonique..... 448

CHAPITRE VINGT-QUATRIÈME.

Groupement des corps non métalliques en familles naturelles.... 449
Tableaux résumant les propriétés principales et les analogies que présentent entre eux les corps de chaque famille..... 453
Considérations sur les équivalents en volume..... 455
Théorie de M. Gerhardt. Sériation des composés chimiques..... 458

Digitized by Google

PLANCHES.

I. — Appareil de M. Dumas pour la synthèse de l'eau. — Appareil de MM. Dumas et Boussingault pour l'analyse de l'air.

II. — Liquéfaction du protoxyde d'azote. — Préparation du chlorure de silicium.

III. — Appareil pour la préparation de l'acide azotique anhydre. — Extraction de l'acide borique de la Toscane.

IV. — Fabrication de l'acide sulfurique dans les arts.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME PREMIER.

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

CHAPITRE PREMIER.

GÉNÉRALITÉS.

Différents points de vue sous lesquels on peut considérer les corps. — Distinction entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques. — Caractère essentiel des phénomènes chimiques. — Corps simples et composés. — Métalloïdes et métaux. — Forces sous l'influence desquelles s'accomplissent les phénomènes chimiques. — Affinité, cohésion, dissolution. — Différents états de la matière. — Méthodes employées pour la cristallisation des corps. — Systèmes cristallins. — Dimorphisme. — Polymorphisme. — Isomorphisme. — État vitreux. — Causes qui modifient la cohésion et l'affinité.

§ 1. Les corps variés et nombreux que nous offre la nature se divisent en trois grandes catégories ou règnes, auxquels on a donné les noms de *règne minéral, règne végétal, règne animal.*

Les *minéraux* sont composés d'une matière inerte et par conséquent incapables de s'accroître spontanément.

Les *végétaux* vivent, se développent, mais ils sont dépourvus d'instinct ainsi que de motilité.

Les *animaux* ont en partage l'organisation la plus parfaite qu'il nous soit possible de concevoir, car, outre qu'ils se développent à la manière des végétaux, ils possèdent la faculté de se mouvoir et de plus ils sont doués d'instinct, de volonté, d'intelligence.

Maintenant, quel que soit le règne auquel appartiennent les corps que nous nous proposons d'étudier, je vais m'efforcer de

vous démontrer qu'on peut les considérer sous trois points de vue parfaitement distincts. Ainsi l'on peut d'abord les étudier un à un, examiner leurs propriétés extérieures, telles que la couleur, la forme, la densité, la cassure, la volatilité, etc., s'ils appartiennent au règne minéral; ou bien leur structure, la forme et la disposition de leurs organes s'ils font partie du règne animal.

En étudiant ainsi tous les corps, et les classant d'après leurs affinités, leurs ressemblances et suivant des caractères pris dans leur organisation intérieure et extérieure, on a été conduit à établir trois sciences descriptives qui constituent l'*histoire naturelle*, savoir :

1°. La *minéralogie*, ou *histoire des minéraux;*

2°. La *botanique*, ou *histoire des végétaux;*

3°. La *zoologie*, ou *histoire des animaux;*

Ainsi le premier point de vue sous lequel on peut considérer les corps est descriptif.

Si maintenant, pour plus de simplicité, choisissant un exemple dans le règne minéral, nous considérons deux corps tels que l'or mussif et le cinabre qui par leurs caractères extérieurs diffèrent essentiellement l'un de l'autre, il nous sera facile de constater que, tandis que le premier est d'un beau jaune d'or, le second possède une couleur rouge qui par la trituration acquiert beaucoup d'éclat; l'un jouit d'une certaine mollesse, l'autre possède une grande friabilité; leur forme est différente ainsi que leur densité, etc. Mais ces caractères, avec quelque soin qu'ils soient décrits, seront-ils suffisants pour définir ces deux corps? Non évidemment, car il est nécessaire de connaître leur nature intime, résultat auquel on ne peut parvenir qu'en les mettant en contact avec d'autres corps. Supposons, par exemple, qu'on les chauffe l'un et l'autre dans des vases séparés avec de la limaille de fer : on obtiendra d'une part un métal d'un blanc éclatant, s'aplatissant sous le marteau, très-fusible et non volatil, c'est de *l'étain*; de l'autre nous verrons apparaître un métal d'un blanc grisâtre, liquide à la température ordinaire et complétement volatil au-dessous du rouge, c'est du *mercure*. Quant au fer, il a disparu pour engendrer un produit fusible, dépourvu de l'éclat métallique, identique dans les deux cas et qui présente toutes les propriétés du composé que nous étudierons plus tard sous le nom de *sulfure*

Digitized by Google

de fer. Or c'est précisément cette étude des propriétés intimes de la matière qui constitue la *Chimie*.

Enfin, après avoir vu les effets, il est naturel de remonter aux causes qui les ont produits. Or ces causes sont des forces ou agents, tels que la chaleur, l'électricité, la lumière, etc., et la science qui s'occupe de leur étude est la *Physique*.

Pour faire une étude complète des corps, il faut donc : 1° en donner une description exacte; 2° rechercher la nature et le nombre des éléments qui les constituent; 3° étudier enfin l'essence des forces sous l'influence desquelles ils ont pris naissance, ou sous l'influence desquelles on peut en opérer la destruction.

§ 2. Les phénomènes chimiques étant dus à des causes ou agents qui eux-mêmes dépendent de la physique, il existe donc une liaison étroite entre ces deux sciences, qui, pour être bien comprise, ont chacune sans cesse besoin des théories fournies par l'autre. Quant aux phénomènes qui font l'objet de leur étude, ils sont essentiellement différents l'un de l'autre, ainsi que je vais essayer de vous le démontrer.

Si l'on échauffe graduellement à l'abri de l'air un cylindre de fer doux, il est facile de s'assurer qu'il s'allonge, qu'il se dilate; mais dès que la cause qui produit cet allongement cesse d'agir, le cylindre reprend ses dimensions primitives, et d'ailleurs sous l'influence de cette cause le métal n'a rien perdu des propriétés qu'il possédait auparavant. Si, continuant à chauffer le métal, on le porte à des températures de plus en plus élevées, il arrive bientôt un moment où il prend l'état liquide; mais vient-on à le couler lorsqu'il est ainsi liquéfié dans un moule cylindrique d'un volume intérieur parfaitement égal à celui du barreau, celui-ci se reforme aussitôt, doué de toutes ses propriétés primitives.

Les phénomènes que nous venons de rappeler, et que l'on désigne sous les noms de *dilatation* et de *fusion*, sont des phénomènes physiques.

Remplace-t-on la barre métallique par un prisme de craie, de carbonate de chaux, et soumet-on ce dernier pendant plusieurs heures à l'action d'une température élevée, rien dans son aspect extérieur ne révélera qu'il a subi le moindre changement lorsqu'on mettra fin à l'expérience : mêmes dimensions, même aspect, même couleur; mais si l'on y regarde d'un peu plus près, on ne tarde

résultat qui se manifeste encore par l'apparition de la matière blanche dont nous avons signalé plus haut la formation.

Ainsi, toutes les fois que la distance des particules qu'il s'agit d'unir est appréciable, pas de combinaison; dès qu'elle devient insensible, au contraire, la combinaison peut s'effectuer. Cette force attractive, en vertu de laquelle les particules des corps peuvent s'unir, est, comme vous le voyez, bien différente de la force d'attraction, en vertu de laquelle se meuvent les corps de notre système planétaire.

Il existe donc une force particulière sous l'influence de laquelle les combinaisons s'effectuent. Cette force, dont nous ignorons entièrement l'essence, et qu'il ne nous est possible de définir que par ses effets, a reçu le nom d'*affinité*.

Les chimistes n'attribuent pas au mot *affinité* la signification qu'on lui donne dans le langage vulgaire. En effet, quand on dit dans le monde qu'il existe entre deux êtres une affinité plus ou moins grande, on entend parler d'une attraction réciproque basée sur une ressemblance, sur des liens de parenté, sur certaines analogies de goûts, tandis qu'en chimie les corps doués d'affinité présentent les plus grandes dissemblances au point de vue des propriétés. Cette force atteint même son maximum lorsque les corps mis en présence diffèrent le plus possible, et dans ce cas les combinaisons formées sont toujours intimes et durables. Quelques exemples convenablement choisis vont me permettre de vous faire comprendre les effets de cette force.

Nous verrons bientôt que les corps en s'unissant entre eux peuvent former des composés qui, comme le vinaigre, ont une saveur aigre et rougissent la teinture bleue de tournesol; on les désigne sous le nom d'*acides*. Les corps peuvent également former par leur union d'autres composés qui ont une saveur caustique et urineuse, et qui sont susceptibles de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide; on les désigne sous le nom d'*alcalis*. Ces composés sont donc doués de propriétés diamétralement opposées, et par conséquent, d'après ce que nous venons de dire, ils doivent être susceptibles de s'unir avec énergie. C'est aussi ce que l'expérience va confirmer. En effet, prenons maintenant d'une part un acide, de l'*acide sulfurique* par exemple, et de l'autre un alcali, de la *soude*; puis mêlons-les dans certaines

proportions, et nous observerons les phénomènes suivants. Le liquide mixte qui provient du mélange des deux liqueurs n'est plus susceptible de rougir la teinture de tournesol ni de ramener au bleu cette teinture rougie; les propriétés de l'acide, celles de l'alcali relativement au réactif coloré, se trouvent donc complétement neutralisées. De plus, cet acide sulfurique et cette soude, qui agissaient d'une manière particulière à l'égard de la teinture de tournesol, étant introduits dans l'économie, ne tarderaient pas à donner la mort. Eh bien, après leur réunion, non-seulement ils ont perdu leurs propriétés caustiques, mais ils ont encore produit une substance parfaitement innocente, le composé qui naît de ce contact n'étant autre en effet que le *sulfate de soude*, le sel de Glauber, matière douée de propriétés purgatives, qu'on peut introduire impunément à une assez haute dose dans l'économie. Les corps qui s'unissent le mieux sont donc, comme on le voit, ceux qui diffèrent le plus, et le résultat de cette combinaison est toujours tel, que leurs caractères primitifs ont complétement disparu par le fait même de cette union.

Le chloro et le sodium, corps simples tous deux, mais doués des propriétés les plus opposées, sont attirés l'un vers l'autre, dès qu'on les met en présence, avec une extrême énergie, pour engendrer un produit fort stable, qui vous est bien familier, le chlorure de sodium, le sel de cuisine, dans lequel les propriétés des principes constituants ont complétement disparu.

Il faut noter en outre, et ce fait est important par sa généralité, que, toutes les fois que deux corps se combinent en vertu d'affinités énergiques, ils ne s'unissent jamais qu'en une seule ou du moins en un petit nombre de proportions, et que les composés qui en résultent présentent une stabilité très-grande. Toutes les fois, au contraire, que les corps qui s'unissent ont des affinités très-faibles, ils peuvent former des combinaisons nombreuses et toujours très-peu stables.

Dans ses belles recherches sur la teinture, M. Chevreul a fait connaître une modification de l'affinité qu'il désigne sous le nom d'*affinité capillaire*. Celle-ci ne serait autre chose que l'action exercée par les molécules de la surface d'un corps solide sur un autre corps solide, sur un liquide ou sur un gaz. Les combinaisons produites sous l'influence de l'affinité capillaire se font en

général en proportions indéfinies; on peut néanmoins concevoir qu'elles puissent s'effectuer en proportions définies : il suffirait pour cela que l'affinité qui sollicite les deux corps solides fût suffisamment prononcée. Nous avons un exemple remarquable de cette affinité d'un corps solide pour un autre corps solide dans le phénomène de la cémentation.

La fixation du tanin par les peaux et des matières colorantes par les étoffes, l'élasticité que possèdent les membranes animales fraîches ou qu'acquièrent celles qui sont sèches lorsqu'on les imbibe d'eau, nous fournissent une preuve de l'affinité d'un solide pour un liquide.

Enfin l'absorption des gaz par le charbon, la pierre ponce, l'éponge de platine, etc., démontrent assez clairement qu'il existe une affinité du même genre entre les solides et les gaz.

A côté de cette force, que nous désignons sous le nom d'*affinité*, vient s'en placer une autre qui, considérée superficiellement, semble au premier abord se confondre avec elle, et qui en réalité en diffère essentiellement : c'est celle qu'on désigne sous le nom de *force de dissolution* ou *force dissolvante*.

Supposons qu'on prenne des corps solides, tels que du sucre ou du sel de cuisine, et qu'on les mette en contact avec de l'eau; ces corps disparaîtront rapidement en produisant des liquides composés qui contiennent dans toutes leurs parties du sucre ou du sel. Mais ces liquides conservent non-seulement la saveur du sucre ou du sel, mais encore toutes les autres propriétés de ces corps, bien que ces matières solides aient disparu. Ainsi, en passant de l'état solide à l'état liquide, le sucre et le sel n'ont pas perdu leurs propriétés, tandis qu'on observe toujours le contraire dans la combinaison.

Pour combiner deux corps nous avons vu qu'il fallait les prendre le plus différents possible; pour dissoudre un solide dans un liquide, au contraire, il faut que le premier présente avec le second le plus de ressemblance possible. Ainsi l'eau, corps très-riche en oxygène, dissout facilement les substances très-oxygénées, tandis qu'elle n'exerce aucune action sur les corps gras et résineux, corps très-pauvres en oxygène et riches en carbone et hydrogène; ceux-ci se dissolvent au contraire très-facilement dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles, liquides qui contiennent eux-

mêmes une forte proportion d'hydrogène et de charbon. De même le mercure, véritable métal liquide, dissout avec facilité la plupart des métaux.

La force de *dissolution* diffère donc complétement de la force d'*affinité*, en ce que le dissolvant et le corps à dissoudre doivent présenter des analogies plus ou moins étroites. Dans l'acte de la dissolution, les molécules du corps solide se sont simplement dissociées pour former avec le liquide un tout parfaitement homogène, sans que les propriétés chimiques de l'un et de l'autre aient éprouvé des modifications réelles; tandis que le propre de la combinaison, qui est le résultat de la satisfaction de l'affinité, c'est de présenter des caractères essentiellement distincts de ceux qui appartiennent aux principes qui ont concouru à la former.

Or, si nous considérons un corps solide, il est évident que de tous les autres il n'en est aucun qui présentera plus de ressemblance avec lui que lui-même; si nous prenons donc deux parties de cette substance, l'une sous forme solide et l'autre sous forme liquide, et que nous les unissions, nous obtiendrons un tout identique aux parties séparées. Cette force, en vertu de laquelle les particules d'un même corps s'unissent, a reçu le nom de *cohésion*. La cohésion diffère donc de l'affinité en ce qu'elle tend à réunir des molécules homogènes.

§ 6. Les phénomènes de dilatation, de contraction, de compressibilité démontrent, d'une manière évidente, que dans les corps les molécules ne sont pas juxtaposées, mais bien qu'elles laissent entre elles des espaces vides de toute matière pondérable.

Pour expliquer les différents phénomènes qui décèlent l'existence de ces interstices, on admet, d'après Laplace, l'existence d'une atmosphère d'un fluide impondérable, le calorique, dont les molécules agissant par attraction sur la matière pondérable, agiraient par répulsion sur elles-mêmes. L'intensité de cette force varie en raison inverse de la distance.

La cohésion et cette force de répulsion due au calorique agissant simultanément sur les molécules des corps ont une résultante qui détermine, selon sa valeur, les différents états qu'ils affectent.

Les corps se présentent à nous sous trois états bien distincts : *solides, liquides* ou *gazeux*.

Dans les gaz, la force de répulsion l'emporte de beaucoup sur

la cohésion : celle-ci semble même presque nulle dans ces fluides; et, en effet, si l'on présente à un gaz quelconque un espace vide de toute matière pondérable, celui-ci tendra à occuper la totalité de cet espace.

Dans les liquides, les forces de cohésion et de répulsion semblent se faire équilibre; néanmoins il est encore facile de démontrer dans ces corps l'existence de la première de ces forces. Si nous plongeons, en effet, une baguette de verre dans un liquide et que nous l'en retirions en la maintenant verticalement, nous voyons une goutte y demeurer suspendue par la seule force de cohésion.

Dans les corps solides, la force de cohésion est considérable : les molécules éprouvent une difficulté très-grande à se mouvoir les unes par rapport aux autres; néanmoins, même dans ces corps, la cohésion varie, d'une substance à l'autre, dans des limites très-étendues. Ainsi dans le plomb elle est plus faible que dans l'étain; dans ce métal elle est moindre que dans le cuivre, et dans ce dernier elle est moindre encore que dans le fer.

Nous aurons l'occasion de constater plus tard que les molécules des corps solides peuvent se mouvoir les unes à l'égard des autres, sans qu'ils changent d'état, et nous pourrons ainsi nous expliquer la structure cristalline qu'acquièrent certaines substances et notamment le fer, lorsqu'on les abandonne pendant un certain temps à l'action de vibrations faibles, mais continues.

On conçoit, théoriquement parlant, que tous les corps soient susceptibles d'affecter les trois états, solide, liquide et gazeux, mais tous ne jouissent pas de cette propriété dans les circonstances où nous nous trouvons placés.

Nous connaissons l'eau sous ces trois formes.

Le soufre, solide à la température ordinaire, peut, sous l'influence de quantités de chaleur croissantes, passer successivement à l'état liquide, puis à l'état gazeux.

On est parvenu, dans ces dernières années, à l'aide des températures énormes développées par la pile, à gazéifier plusieurs substances très-réfractaires, telles que l'or, l'argent, le cuivre.

Enfin, l'acide carbonique, gazeux même dans nos plus grands froids d'hiver, peut, sous l'influence de la pression et d'une température suffisamment basse, devenir liquide et même se solidifier.

On peut conclure de là que tous les corps de la nature seraient susceptibles de prendre les trois états, si on les plaçait dans des conditions favorables de température et de pression, en exceptant toutefois ceux qui se décomposent à une température inférieure à celle à laquelle ce changement d'état peut se manifester.

§ 7. Lorsqu'une substance gazeuse ou liquide tend, sous l'influence de la cohésion, à passer à l'état solide, celle-ci ne prend pas des formes tout à fait arbitraires, elle affecte généralement des formes géométriques, elle *cristallise*, comme on dit.

On doit donc, lorsqu'on veut opérer la cristallisation d'un solide, détruire momentanément sa cohésion, et c'est à quoi l'on parvient soit à l'aide de la chaleur, soit au moyen de l'action dissolvante de liquides convenablement choisis.

On peut dès lors employer trois méthodes distinctes pour opérer la cristallisation des corps solides. Ces méthodes sont :

1°. La méthode dite par *fusion ;*

2°. La méthode par *volatilisation* ou *sublimation ;*

2°. La méthode par *dissolution.*

La première méthode s'applique à des corps qui fondent à une température peu élevée, tels que le soufre, le bismuth, etc. Prenons le bismuth comme exemple : si nous le soumettons à la fusion, puis que nous l'abandonnions à un refroidissement lent jusqu'à ce que sa surface commence à se figer, nous voyons bientôt se former des solides réguliers sur les points assez froids pour que le métal ne puisse pas se conserver à l'état liquide, c'est-à-dire à la surface et contre les parois. Dans ce cas particulier le cristal primitif est un petit cube qui, tendant incessamment à grossir, finit par donner naissance à des solides de même forme qui se disposent en retrait les uns à l'égard des autres, de façon à donner à cette cristallisation l'apparence d'escaliers.

La seconde méthode s'applique aux corps qui, comme l'arsenic, passent directement de l'état solide à l'état gazeux. A cet effet, on introduit la substance dans la panse d'une cornue qu'on chauffe assez fortement : l'arsenic, étant volatil, se réduit en vapeur ; mais, comme le dôme et le col ne sont pas aussi chauds que le fond, il s'ensuit que ce corps, se déposant lentement sur ces parties plus froides de l'appareil, y cristallise régulièrement.

La troisième méthode est celle qu'on suit le plus généralement.

Digitized by Google

Elle consiste à saturer le dissolvant du corps solide qu'on veut faire cristalliser, en portant ce dissolvant à la température nécessaire pour déterminer son ébullition, puis à abandonner la liqueur à un refroidissement gradué, ou bien on opère la saturation à la température ordinaire, et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée.

Il est de beaucoup préférable d'employer ce dernier moyen, surtout lorsqu'il s'agit de corps qui présentent une grande différence de solubilité à froid et à chaud; car dans ce cas il se dépose, par un refroidissement même très-lent, une grande quantité de matière solide, et la cristallisation est presque toujours confuse. La seconde méthode exige beaucoup plus de temps, il est vrai, mais les cristaux formés présentent alors des dimensions plus considérables, et surtout une plus grande netteté.

Néanmoins, quand on veut obtenir des cristaux parfaitement définis et d'un assez grand volume, il faut avoir recours à un artifice fort simple imaginé par Leblanc, dont je vais vous donner une description succincte. Supposons, par exemple, qu'on veuille faire cristalliser de l'alun, on opérera de la manière suivante : On commencera par se procurer une dissolution saturée de cette substance à la température ordinaire, puis on la laissera s'évaporer à l'air libre; bientôt on verra se déposer de petits cristaux octaédriques dont le nombre augmentera graduellement. On choisira les plus gros et les plus réguliers, et on les placera dans un vase à fond plat, renfermant une dissolution saturée d'alun bien pur; à mesure que l'eau s'évapore, de l'alun se dépose, et cela de préférence sur les cristaux, qu'il recouvre de faces parallèles; afin que celui-ci puisse grossir d'une manière égale dans tous les sens, on le retourne toutes les vingt-quatre à quarante-huit heures. De cette façon, le développement se fait d'une manière parfaitement régulière; aucune face ne se trouve atrophiée, ce qui ne manquerait pas d'arriver si l'on négligeait cette précaution.

§ 8. Lorsqu'on examine superficiellement les cristaux naturels ainsi que ceux qu'on peut obtenir par les méthodes que nous venons d'indiquer, ils semblent présenter les formes les plus variées et souvent même les plus bizarres, de sorte qu'au premier abord une classification de ces corps paraît impossible à établir. Néanmoins, en y regardant de plus près, on reconnait que toutes ces

formes, si diverses en apparence, se rapportent à six dispositions différentes de lignes droites, menées dans l'intérieur du cristal, qu'on désigne sous le nom d'*axes*, et par rapport auxquelles les faces du cristal sont disposées d'une manière symétrique. Chacune de ces dispositions particulières constitue ce qu'on appelle un *système cristallin*.

Lorsqu'on laisse tomber un cristal, il se brise en fragments qui tous ont la forme primitive du corps. En continuant la division, on est bientôt obligé de se servir de la loupe, puis du microscope, pour examiner les nouveaux fragments du cristal, et l'on observe que la forme en est toujours la même. Le cristal primitif peut donc être considéré comme constitué par l'agglomération d'un grand nombre de petits cristaux de même forme. Si l'on continue à pousser la division aussi loin que le permettent les moyens dont nous pouvons disposer, on arrive à des particules tellement ténues, qu'elles ne sont plus appréciables même aux meilleurs instruments : on en conclut néanmoins, par analogie, que leur forme est encore la même que celle du cristal primitif.

Le *spath d'Islande* (carbonate de chaux) est un rhomboèdre qui, coupé par des plans différents, se divise en une multitude de petits rhomboèdres. Le gypse (sulfate de chaux) nous présente des résultats semblables. Cette division se fait ordinairement mieux dans un sens que dans l'autre. On donne à cette opération le nom de *clivage des cristaux*. Les plans suivant lesquels on l'opère s'appellent *plans de clivage*.

§ 9. Lorsqu'on emploie la même méthode pour faire cristalliser les corps, on obtient des cristaux qui sont toujours identiques; fait-on au contraire varier la méthode, on obtient le plus souvent des cristaux qui n'appartiennent pas au même système, c'est-à-dire qu'on ne saurait ramener l'un à l'autre par des procédés géométriques. Le soufre nous en fournit un exemple remarquable; en effet, sa forme est essentiellement différente, suivant qu'on le fait cristalliser par fusion et refroidissement ou par voie de dissolution. Cette propriété s'appelle *dimorphisme*. Les corps qui la possèdent sont appelés *dimorphes*.

Ce dimorphisme, qu'on rencontre dans un grand nombre de corps et que le soufre présente d'une manière si remarquable, conduit nécessairement à admettre que les forces qui tendent à disposer

les molécules sous forme de cristaux varient dans leur nature et dans leur intensité, suivant la température à laquelle la cristallisation s'opère. Il doit nécessairement en résulter que des molécules qui se sont disposées l'une à l'égard de l'autre à une température élevée dans un état d'équilibre particulier, devront prendre une disposition différente lorsque le corps solide sera abandonné pendant quelque temps à lui-même à la température ordinaire. Tel est le résultat que présente le soufre qui, cristallisé à une température supérieure à 100 degrés, affecte la forme de longs prismes transparents qui se désagrégent peu à peu à la température ordinaire pour se transformer en une multitude d'octaèdres, forme que nous présente le soufre cristallisé naturel et que prend cette substance quand on la fait cristalliser par dissolution et évaporation à la température ordinaire.

D'une autre part, maintient-on un cristal de soufre octaédrique naturel ou artificiel à une température de 100 degrés, insuffisante pour en opérer la fusion, et bientôt celui-ci se désagrégera pour se transformer en une multitude de petits prismes.

Le carbonate de chaux nous offrira plus tard un exemple de dimorphisme plus frappant encore.

Si l'on reconnaissait que certaines substances peuvent cristalliser à la fois dans plusieurs systèmes cristallins, on leur donnerait le nom de *substances polymorphes*.

§ 10. Souvent il arrive que des corps de nature différente affectent la même forme cristalline ou des formes très-rapprochées ne différant que par les dimensions relatives de leurs diverses parties; on dit alors que ces substances sont *isomorphes* : tels sont le soufre, le sélénium, le tellure, car, en se combinant au plomb, à l'argent, au zinc, ils donnent des corps présentant des formes identiques : tels sont également les acides sulfurique et sélénique, arsénique et phosphorique : tels sont encore les sexquioxydes d'aluminium, de chrome, de fer et de manganèse.

Les composés isomorphes ont, en général, une composition analogue et sont formés du même nombre d'équivalents; ils sont, en outre, susceptibles de se remplacer en formant des cristaux semblables. Prenons, comme exemple, le sulfate de fer et le sulfate de cuivre : ils présentent une composition analogue et renferment tous deux la même quantité d'eau de cristallisation; qu'on place

un cristal de sulfate de fer dans une dissolution de sulfate de cuivre à une température convenable, et l'on verra le cristal croître, se revêtir d'une couche de sulfate de cuivre reconnaissable à sa teinte bleue, bien différente de la couleur verte du sel primitif : replacé dans la dissolution de sulfate de fer, il s'augmentera d'une nouvelle quantité de ce sel, mais la forme restera la même, et, malgré ces changements, on aura finalement un cristal régulier formé de couches alternativement vertes et bleues comme les sels qui le constituent.

L'observation de ce fait nous sera par la suite d'un grand secours pour établir la constitution des corps composés et déterminer leur équivalent chimique ; un exemple va tout de suite nous en faire comprendre l'importance.

On avait d'abord considéré l'alumine comme un protoxyde d'aluminium ; mais on remarqua bientôt que cet oxyde était isomorphe avec le sesquioxyde de fer, dont la formule est parfaitement établie, et que ces deux bases pouvaient se substituer l'une à l'autre, se remplacer en toutes proportions dans leurs diverses combinaisons sans que la forme en fût altérée ; on dut, dès lors, en conclure que les formules des deux oxydes étaient analogues, et que l'alumine était formée, comme le sesquioxyde de fer, de 2 équivalents d'aluminium pour 3 équivalents d'oxygène.

On désigne sous le nom de *corps amorphes* ceux qui sont incapables de cristalliser.

§ 11. Certains corps se transforment sous l'influence de la chaleur en des liquides très-mobiles, qui se solidifient d'une manière brusque, lorsque leur température est suffisamment abaissée. D'autres, lorsqu'ils ont été liquéfiés, offrent une viscosité qui s'accroît à mesure qu'il se refroidissent, et repassent à l'état solide par des degrés tellement insensibles, qu'il est véritablement impossible de déterminer l'instant précis où la liquidité cesse et où la solidité commence. A l'état mou, tous ces corps peuvent s'étirer en fils très-fins ; amenés à l'état solide par un refroidissement très-lent, ils présentent une structure homogène. Tous ces corps, dont l'apparence est vitreuse, renferment une forte proportion de chaleur latente ; tout en présentant l'agrégation du solide en général, ils renferment plus de chaleur que ce dernier : c'est à proprement parler un commencement de liquéfaction. On donne à cet état

particulier des solides le nom d'*état vitreux*. Le même corps peut affecter ces deux états : tel est le soufre, qui, à la température de sa fusion, possède une liquidité parfaite, et qui vers 240 degrés présente la viscosité du verre. Toutes les fois qu'un corps se solidifie après avoir acquis cet état visqueux, il retient une certaine quantité de chaleur qu'il abandonne lorsqu'il passe à l'état de liquide ordinaire ou qu'il prend la forme solide qui lui correspond.

§ 12. La force en vertu de laquelle nous avons déterminé la cristallisation des corps, la cohésion, jouit des propriétés très-étendues, dont nous allons essayer en peu de mots de donner une idée. Considérons le charbon, par exemple, corps bien connu de tout le monde ; en faisant varier sa cohésion, nous pourrons le faire passer par les états suivants : noir de fumée, charbon de bois, anthracite, plombagine et diamant. Dans ces différents échantillons, le caractère chimique fondamental n'a pas reçu la moindre altération ; les propriétés apparentes seules ont éprouvé des modifications, et celles-ci sont telles, il faut l'avouer, qu'on aurait peine à concevoir, si l'analyse n'était pas là pour le démontrer, qu'on ait affaire à la même substance. Or l'expérience apprend que toutes les fois qu'un corps devient plus dur, par l'effet de la cohésion, il perd une portion de la chaleur qu'il renferme ; que lorsqu'on interpose, au contraire, de la chaleur entre ses molécules, il devient plus mou, plus tendre ; la cohésion diminue. Il existe donc un lien intime entre la cohésion et la chaleur. Le même corps renferme-t-il beaucoup de chaleur, il présente de la mollesse ; lui soustrait-on de la chaleur, il acquiert une dureté de plus en plus grande.

Une expérience bien simple va démontrer de la façon la plus éclatante la vérité de cette hypothèse.

Prenons soit de l'alumine, soit des sesquioxydes de fer ou de chrome, corps de composition analogue, et soumettons-les à des températures croissantes. Ces corps, obtenus à l'état anhydre, mais à l'aide d'une faible chaleur, présentent une agrégation très-faible et sont facilement attaqués par les acides même étendus ; vient-on à les échauffer graduellement, on voit bientôt se manifester une vive incandescence, ce qui nous indique qu'une certaine quantité de chaleur qui y existait à l'état latent s'en est échappée sous forme de

chaleur sensible. Si nous examinons de nouveau les propriétés de ces corps après l'apparition de ce phénomène, nous pourrons facilement constater qu'ils ont acquis une dureté considérable, en même temps qu'ils sont devenus complétement inattaquables par ces mêmes acides qui tout à l'heure en opéraient la dissolution avec facilité. Cette expérience fort simple établit, comme on le voit, une relation des plus nettes et des plus intimes entre la chaleur et la cohésion.

Il existe de même, ainsi que nous allons le démontrer, une liaison intime entre la chaleur et l'affinité.

§ 13. Examinons maintenant, et c'est par là que nous terminerons ce chapitre, quelles sont les causes qui peuvent faire varier l'affinité.

L'affinité s'exerce, avons-nous dit, entre les corps avec d'autant plus d'énergie, que ceux-ci sont plus dissemblables. Mais ces corps différents peuvent affecter des états très-variables, quoique conservant une nature identique; ainsi ils pourront être gazeux, liquides ou solides.

Or, si nous mettons de la limaille de cuivre en présence de la fleur de soufre, il ne se produit rien à froid; mais vient-on à chauffer le mélange au point de déterminer la fusion du soufre, une vive incandescence se manifeste, et la combinaison s'effectue rapidement. L'état des corps peut donc faire varier l'affinité.

Mais, indépendamment de l'état des corps, il y a bien d'autres causes qui interviennent pour modifier les phénomènes. C'est ainsi que la chaleur, l'électricité, la lumière, le magnétisme, forces que la nature met constamment en jeu, produisent sur les corps des modifications dont nous sommes tous les jours les témoins.

L'électricité sans contredit est, de toutes les forces naturelles, celle qui détruit le plus facilement les combinaisons chimiques, celle qui s'oppose le plus énergiquement possible à l'action de l'affinité. C'est ainsi qu'au moyen d'un courant assez faible on peut opérer la décomposition de l'eau, composé très-stable, pourvu qu'on ait rendu préalablement cette eau conductrice de l'électricité. Cette action décomposante de la pile s'applique non-seulement à l'eau, mais à presque tous les corps composés.

Ce que fait l'électricité, la chaleur le produit dans un grand nombre de circonstances, et, comme cette dernière force exige

moins de dépense pour sa production, on y a plus souvent recours pour opérer des décompositions.

C'est ainsi que nous verrons la décomposition de l'oxyde de mercure s'opérer au-dessous du rouge sombre, et l'eau même se séparer en ses deux éléments à la température de la fusion du platine.

La lumière, quoique agissant avec une intensité bien moindre que les deux causes précédentes, produit néanmoins des effets analogues dans beaucoup de circonstances. Telle est sa manière d'agir à l'égard des matières colorantes de nature organique, et des oxydes formés par les métaux nobles : tels que l'or, le platine. Cette puissance de la lumière comme agent chimique se révèle surtout d'une manière merveilleuse dans les procédés si curieux de la photographie.

A côté des faits que nous venons de rapporter et qui sont incontestables, viennent s'en placer d'autres qui tendraient à prouver que les agents précédents peuvent jouer un rôle tout à fait opposé, c'est-à-dire qu'ils peuvent déterminer des combinaisons. Ainsi, qu'on introduise dans un flacon de l'hydrogène et de l'oxygène : tant que ce mélange sera placé dans les conditions ordinaires, il ne se produira rien ; mais vient-on à faire pénétrer dans le vase qui contient ce mélange un corps en ignition, il se produit aussitôt une violente détonation, et les deux gaz disparaissent pour donner naissance à de l'eau. Il en est de même du charbon, qu'on pourrait conserver pendant des siècles sans altération dans le gaz oxygène à la température ordinaire, ainsi que l'atteste l'encre des anciens, et qui y disparaît en se transformant en une substance gazeuse, dès qu'on porte au rouge un point quelconque de sa masse. La chaleur peut donc déterminer des combinaisons qui ne s'opéreraient pas sans elle.

L'électricité, qui tout à l'heure opérait la décomposition de l'eau, peut, dans certaines circonstances, donner naissance à la formation de cette combinaison et en engendrer bien d'autres.

Enfin, la lumière, qui ronge les matières colorantes organiques et les détruit, qui détruit également plusieurs matières salines, détermine au contraire, avec une énergie des plus intenses, la combinaison du chlore avec l'hydrogène.

La masse des corps réagissants peut apporter encore dans l'ac-

complissement des phénomènes de l'affinité des modifications considérables. C'est ainsi qu'on voit des effets directement opposés se produire, et cela très-fréquemment, dans des circonstances qui paraissent entièrement identiques. Un exemple bien simple va nous permettre d'apprécier nettement cette influence de la masse. Que l'on fasse passer de la vapeur d'eau sur des fils de fer disposés en faisceau dans un tube de porcelaine dont on porte la température jusqu'au rouge, une portion de cette vapeur sera décomposée par le métal, l'oxygène de l'eau se fixera sur ce dernier, tandis que l'hydrogène devenu libre se dégagera sous forme de gaz qu'on pourra facilement recueillir dans des flacons ou des éprouvettes sur la cuve à eau. La conclusion naturelle à tirer de cette expérience, c'est qu'à la température du rouge l'affinité du fer pour l'oxygène est supérieure à celle de l'hydrogène pour ce corps, et que c'est en vertu de cette affinité prépondérante que la décomposition de la vapeur aqueuse s'est opérée. Mais si l'on fait passer à son tour l'hydrogène recueilli sur l'oxyde de fer produit, à la même température que tout à l'heure, on verra l'oxyde de fer éprouver une décomposition complète : de la vapeur d'eau prendra naissance, et le métal se trouvera révivifié. Cette seconde expérience conduit à une conclusion contraire à la précédente, en forçant à admettre, de la part de l'hydrogène, une affinité supérieure.

Or, si l'on réfléchit un peu sur les différences que présentent ces deux expériences qui s'accomplissent dans des circonstances en apparence identiques, il deviendra facile d'en trouver la clef.

En effet, dans le premier cas, le fer est dominant par rapport à l'hydrogène, ce gaz se trouvant entraîné par la vapeur à mesure qu'il se forme; dans le second, au contraire, chaque molécule d'oxyde de fer se trouve environnée d'un grand nombre de molécules d'hydrogène, et, par suite, ce dernier corps s'empare de l'oxygène, en vertu de sa plus grande masse relativement au métal. Cet exemple, dont nous rencontrerons dans le cours de ce Traité un grand nombre d'analogues, démontre clairement que les corps n'agissent pas l'un sur l'autre seulement en vertu de leurs affinités électives, mais encore lorsque ces affinités diffèrent peu l'une de l'autre, suivant les proportions respectives des matières qui se trouvent en présence.

Mais de toutes les causes qui peuvent modifier l'affinité, la plus

remarquable réside, sans contredit, dans la propriété dont jouissent certaines substances de déterminer des combinaisons par leur seule présence. Le fait suivant met dans tout son jour cette propriété singulière. Nous avons vu tout à l'heure que l'oxygène et l'hydrogène pouvaient rester indéfiniment mélangés à la température ordinaire; eh bien, si l'on introduit dans ce mélange du platine très-divisé, sous forme d'éponge ou mieux à l'état de noir, à l'instant même il se produit une détonation violente, et l'on obtient de l'eau, sans qu'on puisse constater la moindre augmentation ou diminution de poids du platine et sans que ce métal ait éprouvé la moindre modification. Emploie-t-on ce même platine à l'état de lames ou de fils, il ne se produit rien au premier abord; mais abandonne-t-on ces substances à elles-mêmes, on verra bientôt le mélange gazeux diminuer jusqu'à disparition complète. Le platine jouit donc de la propriété spéciale de déterminer des combinaisons avec une intensité qui varie suivant son état de division. Si, d'une autre part, on met ce même platine en contact avec du bioxyde d'hydrogène, par sa seule présence il décompose ce corps en oxygène et en eau. Il existe donc des corps dont la présence seule peut déterminer des combinaisons chimiques et des séparations chimiques. On donne à ce genre d'action dont nous voyons sans cesse les effets se manifester, et dont la cause nous est inconnue, le nom de *phénomènes catalytiques*.

CHAPITRE DEUXIÈME.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES. — NOMENCLATURE.

Équivalents chimiques. — Loi de Gay-Lussac relative à la combinaison des gaz. — Lois de Richter et de Wenzel. — Tableau des équivalents des corps simples. — Loi des proportions multiples. — Règles de la nomenclature chimique. — Nomenclature parlée. — Nomenclature écrite. — Formules chimiques.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

§ 14. Nous avons fait voir, dans le chapitre précédent, que la chimie apprend à retirer des corps composés les éléments matériels qui les constituent; à refaire avec ces éléments des corps composés; à observer les propriétés des uns et des autres; enfin, à étudier les lois et les effets des forces moléculaires, que nous avons désignées sous les noms de *cohésion, force dissolvante, affinité*.

Quelle idée devons-nous nous faire maintenant des éléments matériels des corps.

La matière est-elle divisible à l'infini, comme le pensaient Parménide et Zénon? Cette division a-t-elle une limite, comme l'admirent Démocrite, Épicure et Leucippe? Tel est le problème que, sans pouvoir en donner de solution satisfaisante, se sont posé les philosophes de la Grèce. Les phénomènes chimiques les mieux étudiés viennent tous donner gain de cause à cette dernière hypothèse.

On a cru pendant longtemps que les corps pouvaient se combiner en toutes proportions; comme les opérations se faisaient, pour la plupart, par la voie sèche, qu'on se servait rarement des dissolvants, on ne distinguait pas toujours les composés véritables des simples mélanges. C'est ce qui eut lieu, par exemple, pour les combinaisons du soufre et du phosphore avec les métaux, ainsi que pour les combinaisons des métaux entre eux. On faisait, en outre, très-peu d'analyses quantitatives, persuadé qu'on était, à

cette époque, que les propriétés des corps dépendaient uniquement de la nature et non des proportions des élements qui les constituent.

En étudiant les phénomènes d'une manière plus attentive, et analysant les produits cristallisés que nous présente la nature ainsi que ceux que nous pouvons former artificiellement, on ne tarda pas à reconnaître une constance parfaite dans leur composition, et l'on découvrit que les rapports mutuels des éléments constituants sont soumis à des règles précises. L'observation exacte de ces faits, en permettant d'expliquer les réactions que présentent les corps, détermina les progrès rapides que fit la chimie depuis la fin du dernier siècle.

§ 15. Les faits qui demontrent, de la manière la plus nette, qu'il existe une limite de division de la matière, sont, sans contredit, ceux qui se rapportent à la combinaison des gaz entre eux.

Mettons en effet deux gaz en présence : il n'y a que deux hypothèses possibles, ou ceux-ci pourront se combiner dans toutes les proportions imaginables, ou seulement dans quelques proportions déterminées. L'expérience va résoudre cette question de la façon la plus heureuse et la plus précise.

Prenons d'abord, pour plus de simplicité, deux gaz susceptibles de se combiner immédiatement par simple mélange, de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque par exemple.

Supposons que nous mettions en présence deux volumes rigoureusement égaux de ces deux gaz. A peine seront-ils mélangés, qu'une épaisse fumée blanche se manifestera ; le produit de la combinaison, le chlorhydrate d'ammoniaque, se déposera sur les parois de l'éprouvette qui renferme le mélange sous la forme d'une croûte d'un blanc grisâtre. Le mercure y remontera graduellement et finira par la remplir entièrement.

La combinaison a donc été complète. En serait-il de même si l'on faisait varier les proportions des gaz? Non. L'expérience apprend, en effet, que si l'on mélange 2 volumes de gaz chlorhydrique et 1 volume de gaz ammoniac, il reste un résidu de 1 volume, et celui-ci présente toutes les propriétés du gaz chlorhydrique ; si l'on fait l'expérience inverse, si l'on met en présence 2 volumes de gaz ammoniac et 1 volume de gaz chlorhydrique, on obtiendra comme précédemment encore un résidu de 1 volume,

mais celui-ci sera de l'ammoniaque pure. Ainsi, dans quelques proportions qu'on mélange les gaz chlorhydrique et ammoniac, ceux-ci se combinent toujours dans le rapport de volume à volume.

Si nous prenons maintenant non plus deux gaz susceptibles de s'unir immédiatemont par simple contact, tels que l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique, mais bien des gaz incapables d'exercer la moindre action l'un sur l'autre, à la température ordinaire, de l'hydrogène et de l'oxygène par exemple nous obtiendrons des résultats entièrement comparables.

Que l'on fasso passer 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène dans un tube de verre très-épais, terminé par une armature métallique, et qu'on désigne sous le nom d'*eudiomètre*, puis qu'on excite à travers ce mélange une étincelle électrique, les gaz disparaîtront sans laisser de résidu. Cette expérience nous démontre donc que, sous l'influence de l'étincelle, l'hydrogène et l'oxygène se combinent dans le rapport do 2 à 1 volume.

Introduit-on un excès d'hydrogène dans l'eudiomètre, cet excès demeure libre et se retrouve toujours après l'expérience; l'oxygène est-il en excès, on le retrouve encoro tout entier, sans qu'il ait pris aucune part à la combinaison.

Ainsi, pour le sel ammoniac, des volumes égaux de gaz s'unissent et constituent toujours un produit parfaitement identique.

Pour l'eau, 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volumo d'oxygène constituant toujours aussi la même substance.

§ 16. Nous pouvons transformer maintenant ces faits en d'autres qui ne présenteront pas moins de netteté.

Supposons qu'au lieu de mesurer les gaz, commo nous venons de le faire avec des appareils suffisamment précis, on ait déterminé rigoureusement leur poids à l'aide de la balance, on aurait trouvé que 36,5 parties de gaz chlorhydrique neutralisent 17 parties de gaz ammoniac pour donner naissance à 53,5 de chlorhydrate d'ammoniaque. On aurait trouvé pareillement, dans l'expérience relative à la formation de l'eau, que 1 partio en poids d'hydrogène s'est unie à 8 parties en poids d'oxygène pour donner 9 parties d'eau.

Il résulte des faits précédents, que nous pourrions multiplier à l'infini, que, toutes les fois qu'un corps prend naissance, il se forme toujours des mêmes éléments unis dans les mêmes propor-

tions. Un même corps ne peut pas naître à l'aide d'éléments semblables ou divers, unis dans diverses proportions.

Ainsi, l'une des règles les plus générales de la nature, et des plus faciles à constater, est celle que présente la formation des corps composés, et qui conduit à établir les deux principes suivants:

1°. *La somme des poids des deux corps qui se combinent est égale au poids de la combinaison formée.*

2°. *Tout corps composé, pour prendre naissance, a toujours besoin des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions.*

Toutes les réactions chimiques sont soumises à cette loi; nous allons en donner quelques exemples, en rapportant les résultats intéressants obtenus par Richter relativement à la précipitation des métaux.

§ 17. Si l'on prend le composé résultant de la combinaison de l'eau-forte avec la rouille d'argent (l'azotate d'argent) et que l'on plonge dans la dissolution de ce corps une lame de cuivre, celle-ci se recouvre aussitôt d'une matière grisâtre qui ne tarde pas à prendre l'apparence métallique. L'argent se dépose graduellement, et la liqueur se colore en bleu par suite de la dissolution d'une certaine quantité de cuivre.

Si l'on a pris 170 grammes du sel d'argent, l'expérience apprend que 32 grammes de cuivre se sont dissous et que 108 grammes d'argent se sont précipités.

Or, avant l'expérience, l'argent se trouvait combiné dans la liqueur avec une certaine quantité d'oxygène qu'on peut représenter par 8 grammes; cette rouille était elle-même combinée avec 54 grammes d'acide azotique. Pendant la réaction il ne s'est produit aucun dégagement d'oxygène; la dissolution, neutre primitivement, est encore neutre après la précipitation de l'argent. Le seul changement consiste en ce que le cuivre s'est dissous et l'argent précipité, en ce que, dans la liqueur, le cuivre s'est substitué à l'argent. Ce phénomène indique qu'il existe entre le corps qui se dissout et celui qui se précipite une certaine équivalence, que les 32 grammes de cuivre équivalent aux 108 grammes d'argent. Si, au lieu de prendre de l'azotate d'argent, on se fût servi de sulfate, on eût obtenu des résultats identiques. Ainsi, quelle que soit la nature de la combinaison d'argent dont on fasse usage, il faudra

toujours faire intervenir 32 de cuivre pour expulser 108 d'argent. Ce n'est pas là un fait isolé. Si l'on plonge, en effet, une lame de fer dans une dissolution d'azotate de cuivre, ce dernier métal se précipite à son tour, tandis qu'une proportion équivalente du premier se dissout. L'expérience nous apprend encore ici que pour déplacer 32 grammes de cuivre il faut employer 28 grammes de fer. Si l'on remplaçait le fer par du zinc, on constaterait pareillement que 33 grammes de zinc se sont dissous pour opérer la précipitation des 32 grammes de cuivre. Comme il n'y a pas eu dégagement d'oxygène et que les 32 grammes de cuivre précipités étaient unis à 8 grammes de ce gaz, il faut en conclure que les 28 grammes de fer qui se sont dissous se sont unis à ces 8 grammes d'oxygène.

Si l'on décompose pareillement un sel de plomb par une lame de zinc, on trouve qu'il faut employer de même 33 grammes de zinc pour déplacer 104 grammes de plomb. Ainsi, 32, 108, 28, 33, 104, etc., sont des quantités équivalentes, pouvant se déplacer mutuellement, et susceptibles de se combiner toutes avec une même quantité d'oxygène représentée par 8.

Si maintenant on met du zinc métallique en présence de l'acide sulfurique hydraté le plus concentré possible, qu'on peut considérer comme du sulfate d'eau, composé correspondant parfaitement aux sulfates de cuivre, de fer et d'argent, sur lesquels nous avons opéré précédemment, on observera que les 33 parties de zinc qui déplaçaient 32 parties de cuivre, 104 parties de plomb, déplacent 1 partie d'hydrogène. Dans les expériences relatées plus haut, les métaux mis en liberté se précipitaient; ici l'hydrogène devenu libre se dégage, ce corps affectant dans ces circonstances la forme d'un fluide élastique. Or ce poids 1 d'hydrogène était pareillement uni à 8 d'oxygène dans l'eau de l'acide sulfurique hydraté, comme les métaux (cuivre, argent, fer, plomb, zinc) étaient unis à 8 d'oxygène dans les sels précédents. Les quantités 1, 28, 32, 33, 104, 108, etc., qui se combinent avec une même quantité d'oxygène pour former des composés du même ordre et qui peuvent se déplacer et se remplacer mutuellement, qui s'équivalent, en un mot, ont reçu pour cette raison le nom d'*équivalents chimiques*. Or on a trouvé plus commode de rapporter les poids équivalents de tous les corps à celui de l'hydro-

gène pris pour unité, cette substance étant, de toutes celles que l'on connaît, celle dont le poids spécifique est le moindre.

§ 18. Ces rapports ne sont pas bornés aux substances que nous venons d'énumérer; ils sont susceptibles d'une application plus générale. Ainsi les 108 d'argent qui étaient combinés à 8 d'oxygène peuvent s'unir à 16 de soufre, à 35,5 de chlore, à 80 de brome, à 127 d'iode, etc., pour former des composés nouveaux correspondant à la combinaison oxygénée. Eh bien, l'expérience apprend que les 32 de cuivre, 33 de zinc, 104 de plomb, etc., peuvent également se combiner avec 16 de soufre, 35,5 de chlore, 80 de brome, etc., pour former des composés du même ordre.

Les chimistes, accordant une importance exclusive à l'oxygène, furent conduits dès l'abord à rapporter les équivalents des différents corps simples à cette substance dont ils représentèrent l'équivalent par le nombre 100. Les équivalents de l'hydrogène, du soufre, du brome, du zinc, du fer, de l'argent, se trouvaient représentés dans cette hypothèse par les nombres 12,5, 200, 1000, 412,5, 350, 1350, nombres qui sont à l'égard de 100, dans les mêmes rapports que 1, 16, 80, 33, 28, 108 à l'égard du nombre 8.

§ 19. Quoi qu'il en soit, qu'on prenne l'oxygène ou l'hydrogène pour l'unité à laquelle on rapporte les équivalents des différents corps simples, il n'en demeure pas moins vrai que les nombres qui représentent ces équivalents n'exprimant que des rapports, ceux-ci devront rester les mêmes, quelle que soit l'unité qui forme le point de départ. Néanmoins, comme en rapportant les équivalents à l'hydrogène les calculs deviennent beaucoup plus simples, nous nous servirons de préférence de cette unité. Si nous voulons passer des nombres qui représentent les équivalents des différents corps à ceux qu'ils exprimeraient dans l'hypothèse de l'oxygène égal à 100, il suffira de les multiplier par le nombre 12,5, qui exprime le rapport $\frac{100}{8}$.

Le tableau suivant fera connaître les poids des équivalents des différents corps simples rapportés à l'hydrogène et à l'oxygène.

Tableau des équivalents des corps simples rapportés à

l'Hydrogène = 1,
l'Oxygène = 100.

MÉTALLOÏDES.

Hydrogène.....	H.....	1,00	12,50
Oxygène.....	O.....	8,00	100,00
Soufre.....	S.....	16,00	200,00
Sélénium.....	Se.....	39,75	498,75
Tellure.....	Te.....	64,50	806,25
Fluor.....	Fl.....	19,00	237,50
Chlore.....	Cl.....	35,50	443,75
Brome.....	Br.....	80,00	1000,00
Iode.....	I.....	127,00	1587,75
Azote.....	Az.....	14,00	175,00
Phosphore.....	Ph.....	31,00	387,50
Arsenic.....	As.....	75,00	937,50
Antimoine.....	Sb.....	122,00	1525,00
Carbone.....	C.....	6,00	75,00
Bore.....	Bo.....	10,89	136,21
Silicium.....	Si.....	21,00	262,50
Zirconium.....	Zr.....	33,58	419,73

MÉTAUX.

Potassium.....	K.....	39,14	489,30
Sodium.....	Na.....	23,00	287,50
Lithium.....	Li.....	6,53	81,66
Barium.....	Ba.....	68,50	856,25
Strontium.....	Sr.....	43,75	546,87
Calcium.....	Ca.....	20,00	250,00
Glucinium.....	Gl.....	6,96	87,12
Aluminium.....	Al.....	13,67	170,99
Magnésium.....	Mg.....	12,00	150,00
Thorium.....	Th.....	59,50	743,86
Yttrium.....	Y.....	32,18	402,31
Cérium.....	Ce.....	47,26	590,80

Digitized by Google

MÉTAUX. (Suite.)

Lanthane.....	La.....	48,00	600,00
Didyme.....	Di.....	»	»
Manganèse.....	Mn.....	27,50	343,75
Uranium.....	U.....	60,00	750,00
Pelopium.....	»	»	»
Niobium.....	»	»	»
Erbium.....	»	»	»
Terbium.....	»	»	»
Fer.....	Fe.....	28,00	350,00
Nickel.....	Ni.....	29,50	368,75
Cobalt.....	Co.....	29,50	368,75
Zinc.....	Zn.....	32,75	409,75
Cadmium.....	Cd.....	56,00	700,00
Chrome.....	Cr.....	26,28	328,50
Vanadium.....	Vn.....	68,46	855,84
Tungstène.....	W.....	92,00	1150,00
Molybdène.....	Mo.....	48,00	600,00
Osmium.....	Os.....	99,50	1243,75
Tantale.....	Ta.....	92,29	1153,62
Titane.....	Ti.....	25,10	314,70
Étain.....	Sn.....	59,00	737,50
Bismuth.....	Bi.....	106,43	1330,88
Plomb.....	Pb.....	103,50	1293,50
Cuivre.....	Cu.....	31,75	396,50
Mercure.....	Hg.....	100,00	1250,00
Argent.....	Ag.....	108,00	1350,00
Rhodium.....	Rh.....	52,16	652,00
Iridium.....	Ir.....	98,57	1232,08
Palladium.....	Pd.....	53,23	665,47
Ruthénium.....	Rh.....	52,16	652,04
Platine.....	Pt.....	98,58	1232,08
Or.....	Au.....	98,18	1227,19

§ 20. Un certain nombre de corps simples possédant des équivalents rigoureusement multiples de celui de l'hydrogène, un chimiste anglais, le docteur Prout, admit cette ingénieuse hypothèse, que

les poids des équivalents de tous les corps simples devaient être soumis à cette loi, et que si bon nombre d'entre eux n'y satisfaisaient pas actuellement, cela tenait uniquement à ce qu'on n'avait pu jusqu'alors se les procurer dans un état de pureté suffisant pour pouvoir fixer ce nombre d'une manière certaine. Cette relation singulière présentait à l'esprit quelque chose de bien séduisant, en ce qu'elle permettait de supposer que les molécules des divers corps simples pourraient bien, à l'exemple de certaines séries de composés organiques, être constituées par la condensation d'une matière unique; aussi plusieurs expérimentateurs se mirent-ils à l'œuvre dans l'espoir de la vérifier. Néanmoins les déterminations les plus précises effectuées à l'égard du chlore par plusieurs chimistes distingués, celles toutes récentes de M. Dumas, ayant démontré que l'équivalent de ce corps n'est pas un multiple exact de celui de l'hydrogène, l'hypothèse de Prout ne saurait être admise, et beaucoup de chimistes préfèrent encore aujourd'hui rapporter les équivalents des différents corps à l'oxygène.

§ 21. Tout ce que nous venons de dire à l'égard des corps simples s'applique également aux corps composés, ainsi que nous l'apprennent les observations de Wenzel, en partant des composés binaires les plus simples et s'élevant jusqu'aux combinaisons les plus complexes. Si l'on prend, par exemple, de l'azotate de baryte, sel formé de

Acide azotique.....	54,0
Baryte.....	76,5
	130,5

et qu'on le traite par l'acide sulfurique, il se forme un précipité de sulfate de baryte, et l'acide azotique devient libre. L'expérience apprend qu'il faut employer 40 grammes d'acide sulfurique pour déplacer les 54 grammes d'acide azotique. Cet exemple est analogue aux précédents. Les 40 d'acide sulfurique qu'on est obligé d'employer sont l'équivalent des 54 d'acide azotique qu'ils déplacent; car ces 40 parties d'acide sulfurique s'unissent à la même quantité de baryte prise pour commune mesure. Mais ces 40 d'acide sulfurique forment avec 31 de soude, avec 47 de potasse, des composés neutres, comme le sulfate de baryte de tout à l'heure. S'il est vrai que les 40 parties d'acide sulfurique sont l'équivalent

des 54 parties d'acide azotique, et qu'elles sont saturées par les 31 de soude et les 47 de potasse, les 54 parties d'acide azotique devront être aussi saturées par les 31 de soude et les 47 de potasse. C'est ce qui arrive en effet. Aussi l'azotate de baryte et le sulfate de soude, neutres tous deux, laissent-ils une liqueur neutre après leur mélange et leur réaction mutuelle.

On aura donc

76,5 part. de baryte + 54 ac. azotique = 130,5 azotate de baryte;
31 part. de soude + 40 ac. sulfurique = 71 sulfate de soude;
47 part. de potasse + 40 ac. sulfurique = 87 sulfate de potasse.

Par conséquent, d'après ce que nous venons de dire, les 130,5 d'azotate de baryte seront l'équivalent des 71 du second et des 87 du troisième, et pourront se déplacer mutuellement. De là l'établissement d'une troisième règle, savoir :

Les corps qui se déplacent et se remplacent observent des rapports constants.

§ 22. Ces rapports constants, existant entre les corps composés comme entre les corps simples, sont encore des équivalents chimiques. Mais il faut ajouter à la définition des équivalents une circonstance essentielle, c'est que les corps simples peuvent s'unir en plusieurs proportions. Nous avons vu précédemment en effet que

$$1^{gr} \text{ d'hydrogène} + 8^{gr} \text{ d'oxygène} = 9^{gr} \text{ d'eau.}$$

De même

$$1^{gr} \text{ d'hydrogène} + 16^{gr} \text{ d'oxygène} = 17^{gr} \text{ d'eau oxygénée.}$$

La quantité d'oxygène qui entre dans le second composé est double de celle qui entre dans le premier.

L'exemple suivant est plus frappant encore. Prenant

14 parties d'azote	+ 8 d'oxygène,	on obtient un gaz neutre.		
14	»	+ 16	»	»
14	»	+ 24	»	acide liquide.
14	»	+ 32	»	»
14	»	+ 40	»	»

L'un des deux corps étant pris comme quantité fixe, nous voyons que l'autre varie dans des rapports très-simples, qui sont la suite des nombres 1, 2, 3, 4, 5.

Les corps composés nous offrent des résultats tout semblables. On tire de là cette quatrième règle, savoir :

Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, l'un d'eux étant considéré comme l'unité, l'autre croît en quantités multiples du premier.

Cette loi, découverte par Dalton, porte le nom de loi des *proportions multiples.*

Observée pour la première fois sur les combinaisons que le soufre forme avec l'oxygène, elle fut vérifiée peu de temps après par Wollaston sur les combinaisons de l'acide oxalique avec la potasse, une même quantité de cette base pouvant s'unir avec des proportions de l'acide qui sont entre elles comme les nombres 1, 2 et 4.

Si, partant des combinaisons que l'azote forme avec l'oxygène, nous rapportons à une proportion invariable de ce gaz les quantités correspondantes d'azote qui y sont unies pour former les cinq oxydes dont nous venons de parler, nous aurons

8 oxygène	+ 14	azote.	Protoxyde.
8 »	+ 7	»	Bioxyde.
8 »	+ 4,66	»	Acide azoteux.
8 »	+ 3,05	»	Acide hypoazotique.
8 »	+ 2,08	»	Acide azotique.

Si 8 parties d'oxygène représentent l'équivalent de ce corps, nous pourrons nous demander quel sera des cinq nombres précédents celui que nous devrons adopter pour l'équivalent de l'azote? Afin de sortir de cet embarras, les chimistes sont convenus, en pareille circonstance, de choisir pour équivalent le nombre qui correspond à la première combinaison, à celle qui est la moins riche en oxygène. Ainsi tout corps simple, quel qu'il soit, pouvant s'unir à l'oxygène en plusieurs proportions, nous prendrons, comme nombre servant à représenter son équivalent, la quantité pondérale qui s'unit à 8 d'oxygène pour former la combinaison la moins oxygénée, 8 représentant la quantité d'oxygène nécessaire pour neutraliser 1 d'hydrogène, ce gaz ayant à dessein été choisi pour unité en raison de sa plus faible densité.

Les nombres qui représentent les équivalents ne sont donc pas absolus, ce sont de simples rapports, mais qui demeureront tou-

jours invariables, quelle que soit l'unité nouvelle à laquelle on les rapporte.

§ 23. Si l'équivalent de chacun des corps simples ou composés doit représenter la quantité pondérale de ces corps susceptible de remplacer 1 d'hydrogène ou son équivalent 8 d'oxygène, il est évident qu'on pourra faire usage de méthodes très-diverses pour arriver à cette détermination.

Prenons, par exemple, 100 parties en poids d'oxyde d'argent pur et sec, et chauffons-les dans une cornue jusqu'à décomposition complète. L'oxygène se dégage en entier et l'on obtient

comme résidu.....	93,11	d'argent,
par suite il s'est dégagé.....	6,89	d'oxygène.
	100,00	

A l'aide de ces données nous déterminerons facilement l'équivalent de l'argent, en posant la proportion :

$$6,89 : 93,11 :: 8 : x,$$

d'où

$$x = \frac{93,11 \times 8}{6,89} = 108.$$

Il en serait de même pour tout autre oxyde, soit qu'à la manière du précédent il fût décomposable par la chaleur seule, soit qu'il fût réductible par l'hydrogène.

Réduisons en effet l'oxyde noir de cuivre par un courant d'hydrogène pur et soigneusement desséché, nous trouverons que

100 parties oxyde de cuivre renferment $\begin{cases} 79,8 \text{ cuivre,} \\ 20,2 \text{ oxygène.} \end{cases}$

D'où l'on déduit l'équivalent du cuivre en posant la proportion

$$20,15 : 79,85 :: 8 : x,$$

soit

$$x = 31,75.$$

On obtiendrait des résultats identiques et qui ne feraient que confirmer les précédents en dissolvant un poids connu de cuivre dans l'acide azotique, calcinant le sel, jusqu'à ce que tout dégagement gazeux cesse, et pesant l'oxyde résultant de cette calcination.

Digitized by Google

Nous déterminerions l'équivalent du plomb, du fer, etc., par une méthode semblable.

L'équivalent de l'argent étant connu, celui du chlore s'en déduira de la manière la plus simple. En effet, prenons 1 gramme d'argent chimiquement pur et dissolvons-le dans un excès d'acide azotique, puis versons goutte à goutte dans la liqueur une dissolution de sel marin, jusqu'à précipitation complète. Le précipité jeté sur un filtre, est lavé à l'eau acidulée jusqu'à ce qu'une goutte évaporée sur un verre de montre ne laisse plus de résidu. On le dessèche alors, puis on le chauffe jusqu'à fusion dans une petite capsule de porcelaine. On trouve ainsi que le gramme d'argent a produit $1^{gr},324$ de chlorure métallique.

On déduira de là le poids de l'équivalent du chlorure d'argent, au moyen de la proportion

$$1^{gr} : 1^{gr},324 :: 108 : x,$$

d'où

$$x = 143,5.$$

Si de ce nombre nous retranchons 108, poids de l'équivalent de l'argent, nous aurons

$$143,5 - 108 = 35,5$$

pour l'équivalent cherché.

Les équivalents du brome et de l'iode pourront s'obtenir par une méthode analogue.

L'équivalent du chlore, une fois déterminé, sert avantageusement à faire connaître les équivalents d'un grand nombre de corps simples avec lesquels il forme des composés nettement définis.

Cette détermination peut s'effectuer, soit en pesant le chlorure d'argent formé dans un excès d'azotate de ce métal par un poids donné du chlorure mis en expérience, soit en précipitant un poids déterminé du chlorure à analyser par un volume rigoureusement mesuré d'une dissolution titrée d'azotate d'argent. Nous aurons l'occasion de développer cette méthode à l'époque où nous nous occuperons de l'essai des alliages d'argent par voie humide.

Digitized by Google

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

§ 24. Après avoir établi ces règles si simples qui régissent les combinaisons et dont il nous était nécessaire de parler avant d'aborder l'étude des corps en particulier, nous allons exposer les principes du langage chimique et de l'écriture symbolique au moyen de laquelle on peut représenter les corps simples et les différents composés qu'ils sont susceptibles de former.

Dès l'origine de la chimie, les expérimentateurs rencontrant des corps différents par leurs apparences et leurs propriétés, comprirent toute l'importance de désigner, de définir ces corps d'une manière qui pût rappeler à ceux qui viendraient après eux leur véritable nature. C'est ainsi que pour indiquer les analogies qui existaient entre les différents sulfates, ils les désignaient sous le nom de *vitriols;* c'est pour une raison semblable qu'ils désignèrent sous les noms d'*argent corné*, de *plomb corné*, etc., de *beurre d'antimoine*, de *beurre de bismuth*, de *beurre de zinc*, les combinaisons du chloro avec ces différents métaux, se fondant sur la ressemblance que les premiers présentent avec la corne et sur l'apparence butyreuse des seconds.

Les anciens chimistes avaient donc senti toute la nécessité d'une classification, et si celle qu'ils adoptèrent au début présente une grande imperfection, il n'en faut pas moins reconnaître les avantages que pouvait offrir à cette époque un système qui tendait à réunir, à rapprocher tous les corps qui présentaient des analogies de propriétés et de composition.

Plus tard, Lavoisier et les chimistes de son école imaginèrent une nomenclature à l'aide de laquelle on pût définir par le nom seul du composé non-seulement les substances qu'il contient, mais la manière dont ces substances sont arrangées.

Le principe de la nomenclature chimique de Lavoisier est le suivant : Tous les composés de la nature peuvent être représentés par deux corps qui se juxtaposent, quo ceux-ci soient simples ou composés; il y a toujours, pour former une nouvelle substance, association de deux corps qui se rapprochent jusqu'à un certain point, dont la juxtaposition fait naître le composé lui-même.

Ainsi il y a dualisme, antagonisme des êtres dans la combinaison chimique, et ce dualisme peut conséquemment se représenter par-

faitement à l'aide d'une nomenclature dans laquelle le nom de chaque composé soit formé de deux noms seulement; car si dans chacun d'eux nous n'avons véritablement que deux corps en présence, il suffira de les nommer tous les deux pour que le nom de ce composé soit formé, et pour qu'il soit défini de la manière la plus exacte et la plus complète.

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

§ 25. Les corps simples sont au nombre de soixante-deux. On doit autant que possible leur donner des noms insignifiants, et surtout éviter l'emploi des noms longs, parce que ceux-ci se prêteraient difficilement à la formation de mots composés. Il faut également éviter de leur donner des noms tendant à rappeler quelqu'une de leurs propriétés; car telle qualité semble au premier abord particulière à tel corps, qui plus tard est reconnue commune à plusieurs. C'est ainsi que l'oxygène fut dénommé, parce qu'il possédait la propriété de former des acides; mais on a trouvé depuis que ce caractère appartient à d'autres corps simples, et de plus l'oxygène forme également des composés basiques, qui jouissent, comme on le sait, de propriétés précisément inverses.

Nous avons dit plus haut que les corps simples pouvaient être partagés en deux classes :

1re CLASSE. — *Métalloïdes ou corps non métalliques;*

2e CLASSE. — *Métaux.*

Cette division, fondée d'abord sur les caractères extérieurs, est évidemment vicieuse, car on se trouverait ranger dans la seconde catégorie des corps qui, d'après l'ensemble de leurs propriétés chimiques, appartiennent évidemment à la première. La véritable distinction à faire entre ces deux groupes de corps, et qui repose sur des propriétés exclusivement chimiques, est la suivante : c'est que les métalloïdes, en s'unissant à l'oxygène, forment des composés neutres ou acides, mais jamais basiques; tandis que les métaux en forment toujours au moins un.

Les noms des corps simples sont les suivants :

Liste des métalloïdes et des métaux rangés par ordre alphabétique.

MÉTALLOÏDES.

Arsenic.	Chlore.	Phosphore.
Azote.	Fluor.	Sélénium.
Bore.	Hydrogène.	Silicium.
Brome.	Iode.	Soufre.
Carbone.	Oxygène.	Tellure.

MÉTAUX.

Aluminium.	Ilminium.	Potassium.
Antimoine.	Iridium.	Rhodium.
Argent.	Lanthane.	Ruthénium.
Barium.	Lithium.	Sodium.
Bismuth.	Magnésium.	Strontium.
Cadmium.	Manganèse.	Tantale.
Calcium.	Mercure.	Terbium.
Cérium.	Molybdène.	Thorium.
Chrome.	Nickel.	Titane.
Cobalt.	Niobium.	Tungstène.
Cuivre.	Or.	Uranium.
Didyme.	Osmium.	Vanadium.
Erbium.	Palladium.	Yttrium.
Étain.	Pelopium.	Zinc.
Fer.	Platine.	Zirconium.
Glucinium.	Plomb.	

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

§ 26. Le nombre des combinaisons possibles par l'union des corps simples entre eux semble devoir être infini de prime abord et le serait en effet si certaines lois ne venaient le limiter. Afin de procéder du simple au composé, nous commencerons par examiner les combinaisons binaires résultant de l'union de deux corps simples entre eux, et nous passerons ensuite aux composés plus complexes.

Tout composé binaire soumis à l'action de la pile se décompose, pourvu que le courant soit suffisamment énergique ; l'un de ses

éléments se porte au pôle positif, tandis que l'autre se rend au pôle négatif. Comme les fluides électriques de noms contraires s'attirent, on est conduit à supposer que les éléments, au moment de leur séparation, sont dans des états électriques opposés à ceux des pôles vers lesquels ils se portent. On désignera donc sous le nom de *corps électro-négatif* celui qui se porte au pôle positif, et par suite on donnera le nom de *corps électro-positif* à celui qui se rend au pôle négatif. Veut-on maintenant nommer un composé binaire, on énoncera d'abord le nom du corps qui joue le rôle d'élément électro-négatif auquel on donnera la terminaison *ure*, puis on le fera suivre du nom du second. Telle est la règle générale.

Néanmoins comme, à l'époque où Lavoisier établit la nomenclature, on ne reconnaissait qu'à l'oxygène la propriété de former des acides et des bases par son union avec les divers corps simples, on fut conduit à attribuer une importance exclusive aux combinaisons oxygénées, et par suite à établir en ce qui les concerne une nomenclature toute spéciale. Nous verrons tout à l'heure que le chlore, le brome, l'iode, le soufre, etc., peuvent jouer à l'égard des autres corps un rôle analogue à celui de l'oxygène, et que par suite la nomenclature des corps oxygénés leur est entièrement applicable. Je commencerai donc par vous exposer les règles de la nomenclature telle qu'elle fut établie dès le principe, je vous ferai voir ensuite les modifications très-simples qu'on peut lui faire subir.

Les composés oxygénés étaient divisés en deux grandes classes, les *acides* et les *oxydes;* cette dernière comprenait les *corps basiques* ou *bases,* et les *corps neutres* ou *indifférents.*

Les acides sont des corps qui possèdent une saveur plus ou moins aigre, qui rougissent la teinture bleue du tournesol, et se combinent avec les bases pour former des sels.

Les bases ont une saveur urineuse, ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide, et verdissent le sirop de violettes ; elles neutralisent en outre les acides et forment des sels.

Les corps neutres sont ceux qui manquent des caractères précédents.

NOMENCLATURE DES ACIDES.

§ 27. Supposons que nous prenions un corps non métallique, du phosphore par exemple, et que nous le mettions en contact avec l'oxygène atmosphérique. Si l'on élève un peu la température, les deux corps s'unissent énergiquement en dégageant de la chaleur et de la lumière ; il se produit dans cette circonstance une poudre blanche déliquescente, soluble en toutes proportions dans l'eau, rougissant fortement la teinture de tournesol, et présentant toutes les propriétés des corps qu'on désigne sous le nom d'*acides*. Si, au lieu de chauffer le phosphore, on se contente de l'abandonner à l'air à la température ordinaire, il se produit des fumées blanches qui possèdent des caractères différents de ceux du corps précédent, mais qui, comme lui, rougissent la teinture de tournesol. Comment désigner maintenant les corps de cette espèce? De la manière suivante : On prend le nom du corps qui se combine à l'oxygène, et on lui donne la terminaison *ique* s'il est saturé d'oxygène, et la terminaison *eux* s'il en contient une moindre proportion.

Ainsi dans le cas présent on dira :

Acide phosphorique,
Acide phosphoreux.

A l'époque où les règles de la nomenclature furent établies, on pensait qu'un même corps ne pouvait former avec l'oxygène plus de deux combinaisons acides. On reconnut plus tard qu'une substance peut en fournir jusqu'à quatre et cinq ; il fallut alors modifier la règle générale, et l'on convint de désigner l'acide moins oxygéné que l'acide en *eux*, en faisant précéder le nom de ce dernier de la préposition *hypo ;* de même on représenta l'acide plus oxygéné que l'acide en *ique*, en faisant précéder son nom de la préposition *per* ou *hyper*.

Ainsi l'on a

Acide.....	hypo.....	eux.
		eux.
	hypo.....	ique.
		ique.
	hyper....	ique.

NOMENCLATURE DES OXYDES OU BASES.

§ 28. Le corps qui s'unit à l'oxygène ne donne pas toujours naissance à une substance acide. Remplaçons le phosphore par un métal, le potassium par exemple; supposons qu'on mette ce corps en contact avec l'eau, il la décomposera subitement et s'emparera de son oxygène, pour produire un composé qui de son côté servira de type à un nouveau groupe, possédant la propriété de verdir le sirop de violettes, de rougir la couleur jaune du curcuma, de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, possédant, en un mot, les propriétés des corps désignés sous le nom d'*alcalis*. Nous dirons dans ce cas

Oxyde de potassium.

Or, comme toutes les fois qu'un métal se combine en plusieurs proportions avec l'oxygène, la combinaison se fait toujours dans des rapports simples et suivant la loi des proportions multiples, on donne au moins oxygéné le nom de *protoxyde*, en appliquant aux autres les noms de *sesquioxyde, bioxyde, trioxyde, etc.*, suivant qu'ils contiennent 1 ½, 2, 3 fois, etc., plus d'oxygène que le protoxyde.

Ainsi le manganèse formant avec l'oxygène trois combinaisons non acides, dans lesquelles les quantités d'oxygène sont entre elles comme les nombres 1, 1 ½, 2, pour la même quantité de métal, nous les désignerons par les noms de

Protoxyde de manganèse,
Sesquioxyde de manganèse,
Bioxyde de manganèse.

On donne quelquefois à l'oxyde le plus oxygéné le nom de *peroxyde*.

Lorsque la combinaison obtenue par l'union du corps simple avec l'oxygène est dépourvue des propriétés qui servent à caractériser les acides et les bases, qu'elle est indifférente ou neutre, on se contente de la désigner sous le nom d'*oxyde*. C'est ainsi qu'on dira

Oxyde de carbone,
Oxyde de sélénium,

pour dénommer les composés indifférents formés par le charbon et le sélénium.

NOMENCLATURE DES SELS.

§ 29. Les acides, en se combinant avec les oxydes basiques, donnent naissance à des composés qu'on désigne sous le nom de *sels*. Pour former les noms de ces derniers, on combine ceux de l'acide et de la base, de telle sorte que le nom du premier détermine le genre, et celui du second l'espèce. Lorsque le nom de l'acide se termine en *eux*, le nom générique du sel se termine en *ite*; il se termine en *ate*, au contraire, lorsque la désinence de l'acide est *ique*. Ainsi l'on dira

Sulfite de protoxyde de fer,
Sulfate de protoxyde de fer,
Hyposulfite de soude,
Hyposulfate de soude.

Or, la loi des proportions multiples qui s'observe dans la formation des composés binaires régit également la formation des composés salins. C'est ainsi que l'acide sulfurique forme, avec la potasse, deux combinaisons qui renferment ces substances dans des proportions telles, qu'en supposant la quantité de potasse invariable les quantités d'acide sulfurique sont entre elles comme les nombres 1 et 2. En désignant la première de ces combinaisons, celle qui est neutre à l'égard des réactifs colorés, sous le nom de

Sulfate de potasse,

nous appellerons la seconde

Bisulfate de potasse;

si l'on en découvrait une troisième qui contînt une quantité d'acide sulfurique triple de la première, on l'appellerait

Trisulfate de potasse.

On connaît trois combinaisons d'acide oxalique et de potasse qui, pour la même quantité de potasse, renferment l'acide oxalique dans des porportions qui sont représentées par les nombres 1, 2, 4; on les désigne sous les noms de

Oxalate de potasse,
Bioxalate de potasse,
Quadroxalate de potasse.

Il existe des sels qui renferment une proportion de base plus forte que celle qu'on rencontre dans le sel neutre; on les désigne sous le nom de *sels basiques* ou *sous-sels*. La loi des proportions multiples existant pour ces composés comme pour les sels acides, on dira

Sulfate de fer,
Trisous-sulfate ou *sulfate tribasique de fer,*

le second désignant un sel qui renferme trois fois plus de base que le premier.

L'eau se comportant comme un véritable acide à l'égard des bases fortes, et comme une base à l'égard des acides puissants, on dira dans le premier cas,

Hydrate de potasse,
Hydrate de soude,
Hydrate de protoxyde de manganèse;

dans le second, on dira

Acide phosphorique monohydraté,
Acide phosphorique bihydraté,
Acide phosphorique trihydraté.

§ 30. Les corps non métalliques en se combinant, soit entre eux, soit avec les métaux, donnent naissance à des composés dont on forme les noms en désignant en prémier lieu l'élément électro-négatif qui détermine le genre et qu'on termine par le mot *ure*, en le faisant suivre du nom de l'élément électro-positif qui détermine l'espèce. C'est ainsi que pour nommer les combinaisons du chlore, de l'iode, du soufre, du phosphore avec le fer, on dira

Chlorure de fer,
Iodure de fer,
Sulfure de fer,
Phosphure de fer.

Le fer formant avec le soufre trois combinaisons définies dans lesquelles les quantités de soufre sont entre elles comme les nombres 1, 1 ½ et 2 pour la même quantité de fer, on formera la nomenclature de ces composés d'après la règle adoptée pour les

Digitized by Google

oxydes, et l'on dira

Protosulfure de fer,
Sesquisulfure de fer,
Bisulfure de fer.

Le chlore, le brome, l'iode, le soufre, forment, avec l'hydrogène, des combinaisons acides; au lieu de leur donner les noms de *chlorure, bromure, iodure, sulfure* d'hydrogène, on dit

Acide chlorhydrique,
Acide bromhydrique,
Acide iodhydrique,
Acide sulfhydrique.

§ 31. Le chlore, le brome, l'iode, le soufre, forment, avec les métalloïdes et avec les métaux, des composés qui tantôt jouent le rôle de bases, tantôt le rôle d'acides, et qui, par suite, peuvent s'unir, à la manière des combinaisons oxygénées, pour former de véritables sels.

Afin d'assimiler ces composés aux oxysels dont nous venons d'établir la nomenclature, on donne aux combinaisons des chlorures entre eux le nom de *chlorosels;* les *sulfosels* sont celles qui résultent de l'union de deux sulfures.

Veut-on maintenant représenter les combinaisons des deux chlorures de mercure qui jouent le rôle d'acide avec le chlorure de potassium qui se comporte comme une base, on dira

Chlorouercurite de chlorure de potassium,
Chloromercurate de chlorure de potassium,

considérant les deux chlorures électro-négatifs comme de véritables acides, auxquels nous donnerons les noms de

Acide chlorouercureux,
Acide chloromercurique.

De même, pour désigner les combinaisons formées par les deux sulfures d'arsenic avec le sulfure de sodium, on dira

Sulfarsénite de sulfure de sodium,
Sulfarséniate de sulfure de sodium.

§ 32. Enfin, les métaux forment des combinaisons auxquelles on

donne le nom d'alliages. On dit *alliage de cuivre et d'étain, alliage d'antimoine et de plomb, alliage de plomb et d'étain.* Lorsque le mercure fait partie constituante de l'alliage, on donne au composé le nom *d'amalgame ;* ainsi, pour désigner un composé renfermant de l'argent, de l'or et du mercure, on dira *amalgame d'or et d'argent.*

Quant aux composés de la nature organique, qui se partagent également en trois groupes (acides, bases et corps neutres), on n'a pu jusqu'à présent établir à leur égard de nomenclature rationnelle. Le nombre de ces corps est aujourd'hui si considérable et s'accroît tellement de jour en jour, que non-seulement il eût été complétement impossible de les dénommer méthodiquement, mais que leur étude serait en quelque sorte inextricable si l'on n'eût groupé dans des séries parfaitement déterminées les composés qui présentent les analogies les plus incontestables au point de vue de la composition et des propriétés. Grâce à ce mode de classification, l'histoire des matières organiques peut être exposée d'une manière tout aussi simple et tout aussi philosophique que celle des matières minérales.

NOMENCLATURE SYMBOLIQUE.

§ 33. Comme il serait trop long d'écrire les noms des corps simples et composés pour représenter les réactions auxquelles ils donnent naissance, M. Berzelius eut l'heureuse idée de créer une nomenclature symbolique au moyen de laquelle on pût indiquer, non-seulement les noms des éléments et la manière d'envisager leur réunion, mais, de plus, leurs quantités respectives, ce qu'il fit en exprimant le poids des équivalents par des signes auxquels il associa l'indice de leur nombre.

Ainsi H, O, S, Fe, Pb, Ag ne sont pas seulement une manière abrégée d'écrire les noms de l'hydrogène, de l'oxygène, du soufre, du fer, du plomb et de l'argent, mais ils expriment en outre les nombres 1, 8, 16, 28, 104, 108 qui représentent les équivalents de ces corps. En plaçant un exposant au-dessus de chacun de ces symboles, on exprimera le nombre de ces équivalents qui entrent dans la combinaison.

Ainsi l'azote formant avec l'oxygène cinq combinaisons distinctes qui, pour 1 équivalent d'azote, renferment 1, 2, 3, 4, 5 équivalents

d'oxygène, nous les représenterons par les formules suivantes :

Protozyde d'azote.....	AzO,
Bioxyde d'azote.....	AzO^2,
Acide azoteux.....	AzO^3,
Acide hypoazotique.....	AzO^4,
Acide azotique.....	AzO^5.

L'eau renfermant des équivalents égaux d'hydrogène et d'oxygène, nous exprimerons sa composition par la formule

$$HO.$$

La composition du bioxyde d'hydrogène s'exprimera, par suite, par la formule

$$HO^2.$$

SO^2 et SO^3 expriment la composition des acides sulfureux et sulfurique anhydres. SO^3, KO; SO^3, FeO représentent les formules du sulfate de potasse et du sulfate de protoxyde de fer. Si nous voulons exprimer en outre que dans une réaction il intervient 2 équivalents de sulfate de protoxyde de fer, nous écrirons $2(SO^3, FeO)$. Nous proposons-nous d'indiquer que nous employons 4 équivalents d'acide azotique hydraté, nous écrirons $4(AzO^5, HO)$.

En un mot l'exposant placé au-dessus de chaque corps simple indique le nombre des équivalents de ce corps qui entrent dans la combinaison, tandis que le coefficient placé en avant de la formule chimique indique le nombre d'équivalents de la substance qui sont employés.

Les notions que nous venons de donner, toutes succinctes qu'elles sont, suffiront pour faire comprendre, à l'aide d'équations chimiques, les réactions que nous développerons dans les chapitres qui vont suivre.

Digitized by Google

CHAPITRE TROISIÈME.

OXYGÈNE. — HYDROGÈNE.

Oxygène. — Différents modes de préparation. — Propriétés physiques et chimiques. — Modifications que l'oxygène éprouve sous certaines influences. — Ozone. = Hydrogène. — Description des procédés employés pour sa préparation. — Propriétés. — Examen des différentes circonstances dans lesquelles l'hydrogène et l'oxygène se combinent.

OXYGÈNE. Éq. = 8 ou 100.

§ 34. L'oxygène, qui fut ainsi nommé parce qu'on le croyait seul capable d'engendrer les acides, portait avant la nomenclature les noms d'*air vital*, d'*air du feu*, d'*air déphlogistiqué*.

C'est un des corps les plus abondamment répandus dans la nature : il entre, en effet, dans la composition de l'air atmosphérique pour $\frac{1}{5}$ de son volume, c'est l'un des principes constituants de l'eau dont il forme les $\frac{9}{10}$ du poids environ, enfin il fait partie de la plupart des composés organiques et inorganiques.

Quoique l'oxygène ne se trouve dans l'air atmosphérique qu'à l'état de simple mélange avec l'*azote*, on n'a pu néanmoins que tout récemment l'en retirer d'une manière directe en séparant ce dernier gaz : cette difficulté tient sans doute à ce que l'oxygène possède des affinités très-énergiques, tandis que l'azote, au contraire, n'a guère que des propriétés négatives.

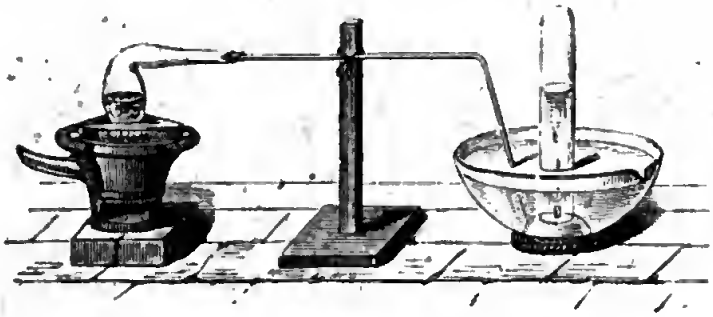
Jean Rey, médecin périgourdin, reconnut le premier qu'en calcinant au contact de l'air du plomb, de l'étain, du cuivre, etc., ces métaux éprouvent une modification profonde : ils augmentent notablement de poids et perdent complétement leur éclat en se transformant en produits que les alchimistes désignaient sous le nom de *chaux métalliques*.

Le mercure, chauffé pendant longtemps au contact de l'air, se recouvre d'une poussière d'un rouge briqueté désignée sous le nom de *précipité per se*, qui n'est autre qu'une combinaison de mer-

cure et d'oxygène. Chauffe-t-on plus fortement, ce précipité rouge se détruit, le mercure reparaît à l'état métallique, et l'oxygène se dégage. Bayen le premier fit cette expérience ; mais ce fut Priestley qui remarqua que l'air dégagé différait entièrement de l'air ordinaire; c'est donc véritablement à lui qu'on en doit la découverte.

Pour recueillir le gaz, on introduit (*fig.* 1) une certaine quantité de cet oxyde rouge de mercure dans une petite cornue de verre que

Fig. 1.



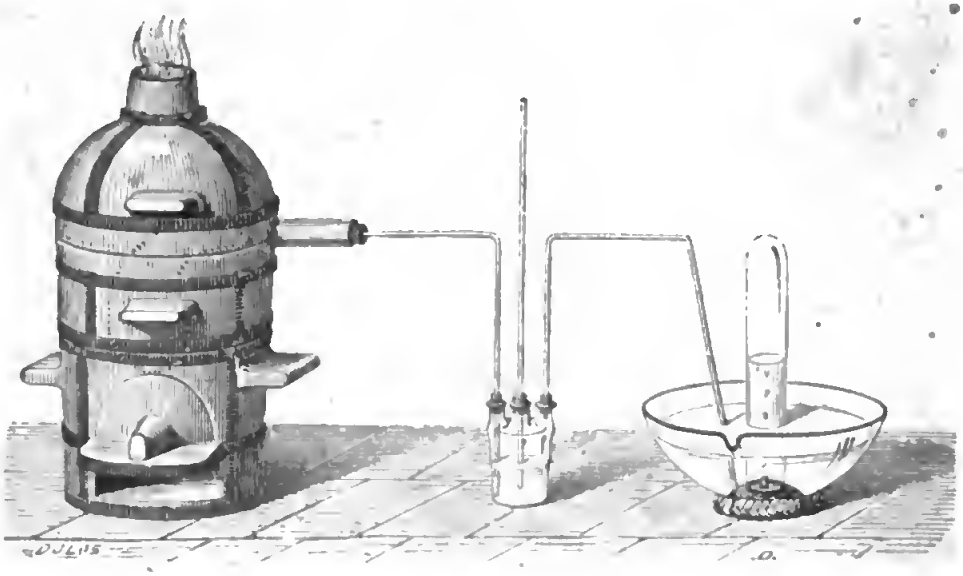
l'on chauffe à l'aide de quelques charbons ou de la flamme d'une lampe à gaz, et au col de laquelle on adapte un tube recourbé qui s'engage sous une éprouvette remplie d'eau; le gaz, à mesure qu'il se produit, expulse ce liquide, dont il prend la place, et vient se rassembler dans la cloche, qui repose sur une capsule de terre ou *tét* percée d'une ouverture centrale qui lui permet d'arriver dans la cloche et d'une ouverture latérale dans laquelle s'engage le tube de dégagement.

§ 35. Cette méthode de préparation est très-simple, et néanmoins on ne saurait l'employer en raison du prix élevé de l'oxyde de mercure. On remplace avec avantage ce produit par un autre oxyde que la nature nous offre en abondance, c'est le bioxyde ou peroxyde de manganèse. A cet effet (*fig.* 2) on prend du peroxyde de manganèse exempt, autant que possible, de matières étrangères, et, après l'avoir réduit en poudre fine, on en remplit environ aux trois quarts une cornue de grès au col de laquelle on adapte un tube à gaz.

La cornue, étant placée dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère, est chauffée graduellement jusqu'au rouge. Le calorique diminuant l'affinité de l'oxygène pour le manganèse en même temps qu'il augmente la force expansive de ce gaz, il arrive bientôt un moment où l'équilibre se trouve rompu, la décomposition de

l'oxyde se produit alors. Le gaz se dégage, et comme sa solubilité

Fig. 2.



dans l'eau est très-faible, on peut le recueillir dans des flacons remplis de ce liquide renversés sur le tube de dégagement.

Cent parties en poids de peroxyde de manganèse renferment 63,36 de manganèse métallique et 36,64 d'oxygène. En prolongeant l'opération au rouge vif, tant qu'il se dégage du gaz, on en recueille à peu près 12 parties, c'est-à-dire le tiers de la quantité totale d'oxygène contenue dans cet oxyde. Si l'on examine le résidu contenu dans la cornue refroidie, on trouve qu'il consiste en une poudre présentant la couleur du tabac d'Espagne. L'analyse de cette substance démontre que c'est un composé défini de protoxyde et de sesquioxyde de manganèse.

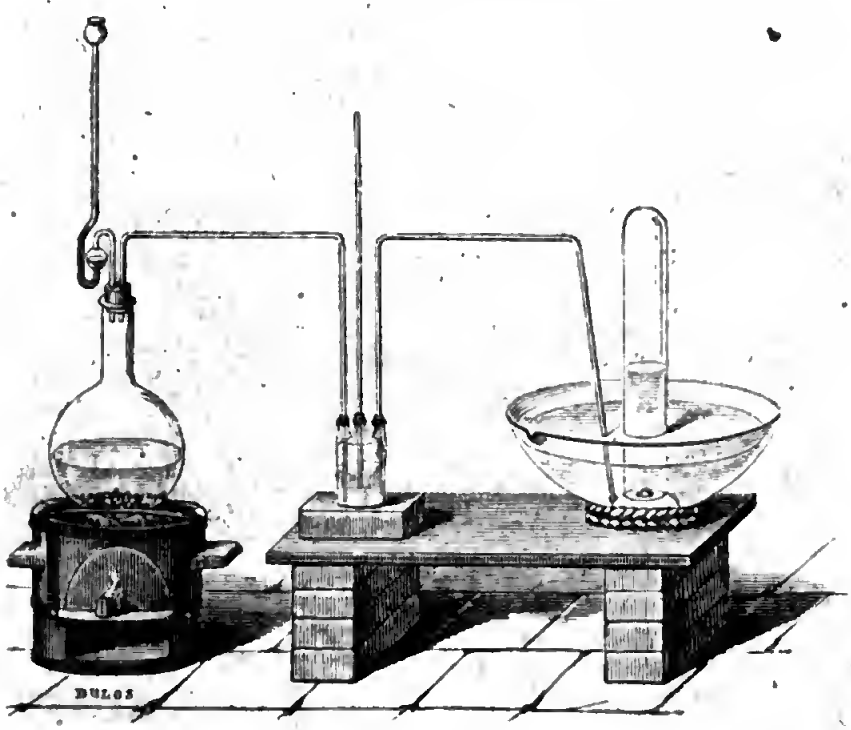
Un kilogramme de peroxyde de manganèse fournit environ dans cette expérience 122 grammes d'oxygène, soit 85 litres de gaz à la température de 0 degré et sous la pression de $0^m,760$.

Le peroxyde de manganèse naturel renfermant souvent du carbonate de chaux, il en résulte que l'oxygène recueilli renferme du gaz acide carbonique qui en diminue le pouvoir comburant. Pour le purifier, il suffit de lui faire traverser une liqueur alcaline, telle qu'une dissolution de potasse caustique ou bien un lait de chaux.

§ 36. On peut encore retirer l'oxygène du peroxyde de manganèse par une seconde méthode qui présente le double avantage

d'exiger beaucoup moins de combustible et de fournir en outre une plus grande quantité de gaz que la précédente. Il suffit d'introduire dans un ballon de verre (*fig.* 3) du peroxyde de manganèse en poudre fine et de l'acide sulfurique concentré, puis de chauffer

Fig. 3.



le mélange avec précaution. Le gaz se dégage lentement et d'une manière continue; on le recueille à la manière ordinaire en adaptant au col du ballon un tube à gaz dont on engage l'extrémité sous des flacons pleins d'eau.

La réaction est des plus simples; l'acide, en vertu de son affinité pour le protoxyde de manganèse, opère la décomposition du bioxyde, s'empare de ce protoxyde et met en liberté l'excès d'oxygène. Comme dans le cas précédent, il est bon de faire traverser au gaz une liqueur alcaline pour retenir l'acide carbonique qui pourrait se dégager.

Ces deux réactions peuvent s'expliquer facilement au moyen des formules chimiques suivantes; en effet, on a

1°. $3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2 = (MnO, Mn^2O^3) + O^2$,

2°. $SO^3 + MnO^2 = SO^3, MnO + O$.

§ 37. On peut dans l'expérience précédente, remplacer le peroxyde de manganèse par certains sels dont l'acide forme en perdant une partie de son oxygène un composé plus stable capable de s'unir à l'acide sulfurique. La substance qui convient le mieux est le bichromate de potasse; l'acide chromique abandonne la moitié de son oxygène, et, ramené à l'état de sesquioxyde de chrome, il forme avec l'acide sulfurique le composé $3SO^3, Cr^2O^3$.

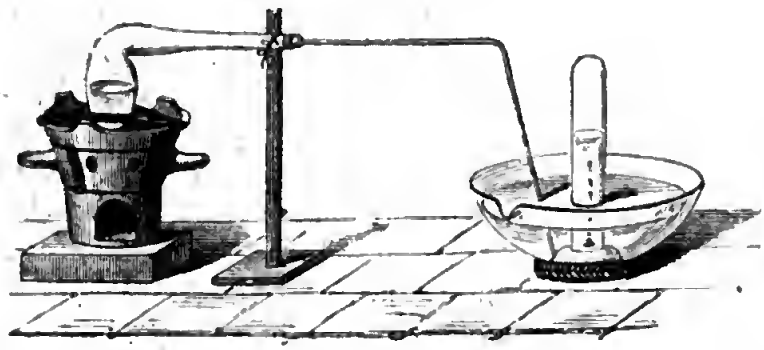
La préparation de l'oxygène au moyen de l'action réciproque de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse peut s'exprimer par l'équation

$$2CrO^3, KO + 4(SO^3, HO) = 3SO^3, Cr^2O^3 + SO^3, KO + 3O + 4HO.$$

Un kilogramme de bichromate de potasse fournit par ce traitement 160 grammes d'oxygène, soit $112^l,5$.

§ 38. L'oxygène s'obtient également au moyen du chlorate de potasse; c'est même là le corps auquel on doit donner la préférence quand on veut avoir du gaz très-pur. A cet effet on introduit le chlorate (*fig.* 4) dans une petite cornue de verre que l'on échauffe

Fig. 4.



graduellement. Le sel commence par fondre; bientôt après il se manifeste une ébullition qui devient de plus en plus vive, et le gaz se dégage abondamment. La décomposition une fois terminée, la masse redevient subitement solide. On peut rendre cette décomposition plus rapide encore en mélangeant au chlorate de potasse un peu de peroxyde de manganèse; mais il faut alors conduire l'opération avec le plus grand soin : sans cela la désunion des éléments pourrait se faire d'une manière très-brusque et produire une explosion. L'oxyde de manganèse n'exerce ici qu'une action d'influence.

Cent parties de chlorate de potasse contiennent 39,16 d'oxygène qu'ils abandonnent en entier par la calcination; on voit donc qu'à poids égal ce corps laisse dégager par la chaleur une quantité d'oxygène plus de trois fois supérieure à celle qui est fournie par l'oxyde de manganèse pur.

La réaction peut s'exprimer par la formule

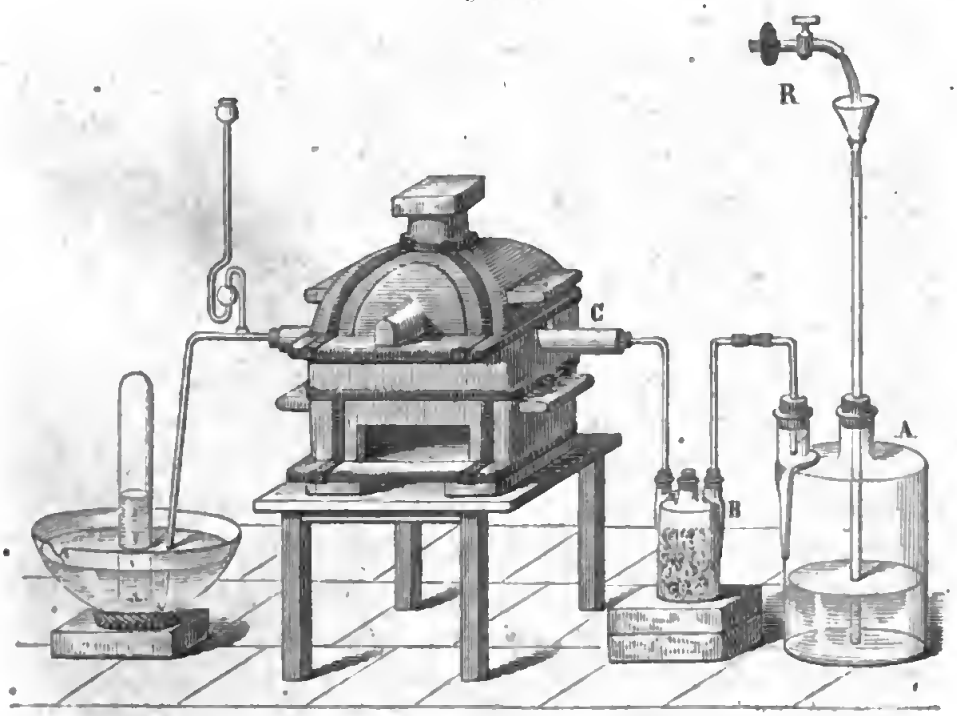
$$ClO^5KO = ClK + 6O.$$

Un kilogramme de chlorate de potasse fournit 274 litres d'oxygène.

§ 39. Dans ces derniers temps enfin, M. Boussingault a fait connaître une méthode qui permet d'enlever à l'air l'oxygène qu'il contient et à résoudre ce problème depuis si longtemps cherché : Extraire directement l'oxygène de l'atmosphère qui nous entoure.

Il a profité de ce fait, que la baryte ou protoxyde de barium peut, sous l'influence d'une chaleur médiocrement élevée, se changer en bioxyde par la fixation d'un équivalent d'oxygène, tandis que ce bioxyde de barium est susceptible à son tour de perdre ce second équivalent d'oxygène lorsqu'on le chauffe plus fortement, et de régénérer la baryte qui a servi de point de départ. L'expérience

Fig. 5



se fait de la façon suivante (*fig.* 5) :

A est un flacon dans lequel on fait tomber un courant d'eau qui a pour effet de chasser l'air qu'il contient dans un flacon B rempli de chlorure de calcium; cet air desséché se rend dans un tube de porcelaine C de gros calibre, disposé horizontalement dans un fourneau à réverbère, et rempli de baryte caustique : il est joint par un bouchon de liége à un tube de verre qui amène les gaz dans une cuve à eau où l'on peut les recueillir.

Entourons le tube de porcelaine de charbons de bois, et quand ils sont bien allumés, fermons la porte du cendrier, puis recouvrons d'une brique la cheminée du réverbère pour arrêter la combustion; la baryte se trouvera dès lors portée tout au plus au rouge très-sombre et sera dans les conditions convenables pour se changer en bioxyde de barium, si l'on dirige sur elle un courant d'air.

En effet, si l'on examine le gaz recueilli sur la cuve dans des éprouvettes, on peut se convaincre qu'il éteint les bougies, ne trouble pas l'eau de chaux, et jouit en un mot des propriétés de l'azote. Quand l'air a passé quelque temps, un quart d'heure par exemple, on n'a qu'à fermer le robinet R pour empêcher l'arrivée de l'air, et déboucher toutes les ouvertures : la température s'élève, et bientôt un nouveau dégagement gazeux se produit; mais ce gaz cette fois rallume les corps ayant encore quelques points en ignition et se montre à nous avec les caractères de l'oxygène le plus pur.

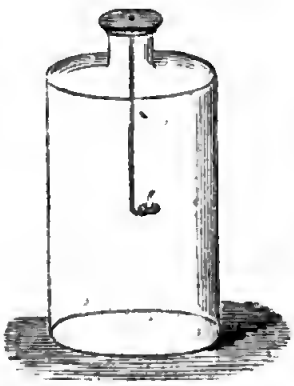
Veut-on par ce procédé recueillir de l'oxygène en grande abondance, on continue le dégagement de l'air tant qu'on recueille de l'azote sur la cuve; quand il cesse de se montrer, on fait communiquer avec un gazomètre le tube qui amène les gaz et on dégage l'oxygène. M. Boussingault a constaté que la même baryte pouvait servir plusieurs fois à fixer de l'oxygène; il a répété l'expérience jusqu'à dix-sept fois, mais au delà de ce terme la baryte a perdu sa propriété de former du bioxyde de barium, et doit être remplacée par de la baryte nouvelle.

§ 40. Quel que soit le procédé qu'on ait employé pour sa préparation, l'oxygène possède les propriétés suivantes : c'est un gaz incolore, inodore, insipide et permanent; du moins jusqu'à présent il n'a pu être liquéfié ni solidifié même à une température de — 110 degrés et sous une pression de 40 atmosphères. Sa densité est de 1,1057. Un litre de ce gaz pèse 1gr,437. L'eau en dis-

sout environ les $\frac{45}{1000}$ de son volume à la température ordinaire. Lorsqu'on le comprime vivement dans le briquet à air, sa température s'élève assez pour qu'il puisse brûler les matières grasses du piston, ce qui avait fait penser qu'il devenait lumineux dans cette circonstance.

Il sert éminemment à la respiration : c'est même le seul corps qui l'entretienne; il entretient aussi très-bien la combustion : c'est ainsi qu'il rallume les corps de nature organique, tels qu'un fragment de bois ou la mèche d'une bougie récemment éteinte et ne présentant que quelques points en ignition. Ici le carbone et l'hydrogène de ces matières se combinent avec l'oxygène pour former de l'acide carbonique et de l'eau en développant une grande quantité de chaleur. Le soufre, le phosphore (*fig.* 6) donnent des résultats semblables : ce dernier brûle en produisant une lumière des plus vives.

Fig. 6.



Si l'on remplace ces corps par certains métaux, tels que le fer par exemple, il ne se produira rien à froid; si l'oxygène est sec, le métal pourrait même s'y conserver indéfiniment sans altération : mais si l'on porte un des points du métal au rouge, la combinaison se fait aussitôt avec une singulière énergie, il se dégage une énorme quantité de chaleur qui se traduit par une incandescence des plus vives. Le métal s'enflamme (*fig.* 7) et brûle en lançant des étincelles sous la forme d'aigrettes très-éclatantes. La température qui se développe dans cette circonstance est tellement élevée, que si l'expérience se fait dans une cloche placée sur une assiette de porcelaine dont le fond est couvert d'eau, les globules d'oxyde peuvent s'incruster dans le vernis de la porcelaine lors même que la couche d'eau

Fig. 7.

qu'ils ont traversée présente une épaisseur de quelques centimètres.

Nous allons donner un tableau représentant les quantités de chaleur dégagées dans la combustion de quelques corps simples au milieu de l'oxygène, la quantité de ce corps restant constante et les poids des autres corps variant dans le rapport des équivalents :

8gr d'oxygène dégagent avec	1gr d'hydrogène....	35000	calories.
»	3gr de carbone.....	23000	»
»	8gr de soufre.....	15000	»
»	33gr de zinc.....	42000	»
»	29gr d'étain.....	38000	»
»	21gr de fer.....	35000	»
»	43gr d'antimoine....	32000	»
»	30gr de nickel.....		
»	30gr de cobalt.....		
»	32gr de cuivre.....	21000	»

§ 41. L'étude approfondie des corps simples nous a révélé la possibilité de produire chez quelques-uns d'entre eux, sous des influences purement physiques, des modifications moléculaires susceptibles d'apporter dans leurs propriétés les changements les plus considérables. C'est ainsi que le soufre et le phosphore, soumis à l'action de certaines températures, acquièrent des caractères nouveaux et bien différents de ceux qu'on leur connaît dans leur état ordinaire. Le chlore éprouve pareillement, sous l'influence d'une insolation prolongée, des modifications qui tendent à exalter ses propriétés comburantes. Enfin, de même que la chaleur et la lumière, l'électricité peut apporter des changements fort remarquables dans les corps simples; c'est ainsi que l'oxygène qu'on fait traverser par de nombreuses étincelles électriques ou celui qu'on obtient par l'électrolyse de l'eau, possède des propriétés plus actives que celui qu'on obtient par la distillation du chlorate de potasse ou du peroxyde de manganèse.

On a remarqué depuis longtemps l'odeur désagréable et toute particulière qui se manifeste pendant un orage dans le voisinage de l'endroit foudroyé. Cette odeur, analogue à celle que répand le phosphore, alors qu'il s'oxyde lentement à l'air, s'observe encore, mais à un plus faible degré, lorsqu'on opère la décharge d'une forte

batterie électrique; elle se produit également quand on dégage l'électricité sous forme d'aigrettes lumineuses, au moyen d'une pointe métallique mise en communication avec le conducteur d'une forte machine à friction. On la constate enfin, et cette fois à un degré très-développé, dans le gaz oxygène produit par l'électrolyse de l'eau.

La cause de cette odeur est toute matérielle. Schœnbein, qui attira le premier l'attention sur ce phénomène, crut devoir l'attribuer à la présence d'un corps simple particulier de la classe des halogènes, auquel il donna le nom d'*ozone* (de ὀζω, je sens). On a depuis imaginé plusieurs hypothèses pour expliquer son origine. C'est ainsi que les uns avancèrent qu'elle est due à l'oxydation de particules métalliques que le courant électrique entraîne, tandis que d'autres l'attribuent avec quelque apparence de raison aux vapeurs rutilantes ou acide hypoazotique résultant de la combinaison directe de l'oxygène avec l'azote qui s'est opérée sous l'influence du courant. On a remarqué depuis qu'elle se produit surtout en présence de l'eau, ce qui conduisit d'autres observateurs à la considérer comme étant due à la production d'un oxyde d'hydrogène d'un degré d'oxydation supérieur au bioxyde.

Il paraît aujourd'hui bien établi par les expériences de M. Marignac d'une part, par celles de MM. Fremy et Edmond Becquerel d'une autre, que l'ozone de Schœnbein est une simple modification allotropique de l'oxygène qui se produit sous l'influence de l'électricité, et toute semblable à celle que la chaleur imprime au phosphore. L'oxygène se manifeste encore sous cette forme quand on l'isole d'une de ses combinaisons à une basso température, lorsqu'on traite, par exemple, ainsi que l'a reconnu M. Houzeau, le bioxyde de barium par l'acide sulfurique étendu. L'ozone se forme enfin, par voie chimique, en oxydant lentement le phosphore à la température ordinaire, la portion de l'oxygène qui n'entre point en combinaison présentant tous les caractères de celui qu'on obtient à l'état naissant ou oxygène ozoné.

L'oxygène ozoné, quelle que soit son origine, se trouve dans un état particulier d'activité chimique, en vertu duquel il devient apte à contracter des combinaisons ou à produire des décompositions qu'il ne saurait opérer sous sa forme ordinaire. C'est ainsi qu'il acquiert, à la manière du chlore, du brome et de l'iode, la pro-

priété de détruire très-rapidement les matières colorantes d'origine organique.

Il est absorbé rapidement par le mercure et s'unit à l'argent, à la surface duquel il forme une couche noirâtre d'oxyde; la plupart des métaux d'une oxydation difficile absorbent pareillement l'oxygène ozoné dans des conditions où l'oxygène inodore n'exerce sur eux aucune action.

En présence de l'eau, l'oxygène ozoné se combine directement avec le chlore, le brome et l'iode, qu'il transforme en acides chlorique, bromique et iodique. Sous l'influence d'une base énergique, il s'unit directement et rapidement à l'azote en produisant des azotates. Qu'on laisse tomber goutte à goutte une dissolution aqueuse d'ammoniaque dans un flacon renfermant de l'oxygène ozoné, d'abondantes vapeurs blanches se manifesteront immédiatement et l'évaporation du liquide fournira de beaux cristaux d'azotate d'ammoniaque.

L'oxygène, sous cette nouvelle modification, agit encore sur certains sels à la manière du chlore; c'est ainsi qu'il change le ferrocyanure de potassium en ferricyanure. Il convertit un grand nombre de sulfures en sulfates et déplace l'iode des iodures alcalins qu'il transforme finalement en iodates. Cette propriété, fort curieuse, est souvent utilisée pour constater la présence de l'oxygène ozoné. On trempe à cet effet des feuilles de papier fin non collé et à surface bien lisse dans de l'eau tenant en dissolution 0,010 d'amidon et 0,002 d'iodure de potassium, on fait sécher ce papier à l'abri de la lumière, dans un endroit sec et chaud, puis on le découpe en petites bandes qu'on conserve dans un flacon bouché recouvert de papier noir.

Plonge-t-on maintenant ces petites bandes de papier dans de l'oxygène qu'on a fait traverser par de nombreuses étincelles électriques ou dans le gaz obtenu par l'électrolyse de l'eau rendue préalablement conductrice, et bientôt on les voit bleuir par l'action de l'iode déplacé sur l'amidon désagrégé dont le papier se trouve imprégné.

On a proposé le papier ioduro-amidonné, non-seulement pour constater la présence de l'oxygène ozoné dans l'air, mais encore pour en mesurer la proportion d'après l'intensité de sa coloration. Malheureusement, c'est un réactif infidèle qui se colore sous

des influences nombreuses et variées qu'il est souvent impossible d'éviter : les vapeurs acides sont de ce nombre, les huiles essentielles exhalées par les arbres verts et les plantes aromatiques sont dans le même cas; la lumière enfin peut aussi donner à l'air humide la propriété de colorer le papier comme les acides et les essences, résultat signalé depuis longues années par M. Chevreul, qui constata que la laine teinte en noir par le sulfure de plomb ne tarde pas à blanchir par suite de sa conversion en sulfate lorsqu'on l'expose à l'action de la lumière dans les mêmes conditions que le papier ioduro-amidonné. M. Cloëz, à qui l'on doit des observations multipliées et pleines d'intérêt sur cette importante question, a démontré par une expérience fort simple et fort ingénieuse que l'oxygène humide pouvait en effet acquérir, sous l'influence de la lumière, la propriété de mettre à nu l'iode des iodures sans s'ozoniser. Celle-ci consiste à faire passer, au moyen d'un aspirateur, un courant d'air humide dans un long tube de verre divisé préalablement en trois parties inégales. La première, celle par où l'air arrive, est éclairée directement par le soleil, sa longueur est de $1^{m},50$ environ; la seconde, longue d'environ 15 centimètres, est recouverte de papier noir; enfin, la troisième partie, de même longueur que la précédente, reçoit comme la première la lumière directe du soleil. On dispose une bande de papier ioduro-amidonné dans la partie obscure, on en place une semblable dans la partie éclairée qui vient à la suite, puis on fait passer le courant gazeux, en choisissant une époque où le soleil est fort ardent. Plusieurs expériences, parfaitement concordantes, établissent que, même après vingt-quatre heures de contact avec l'air humide préalablement insolé, le réactif placé dans l'obscurité ne s'est pas coloré, tandis que la seconde bande se colore complétement après quelques heures d'exposition. Il résulte de là que la lumière, pas plus que la chaleur, n'est susceptible d'ozoniser l'oxygène, encore bien que sous l'influence de ces agents l'oxygène puisse acquérir une certaine activité chimique, mais qui cesse instantanément dès qu'on écarte la cause qui la produit.

La coloration du papier ioduro-amidonné exposé à l'air libre est un fait intéressant, quelle qu'en soit d'ailleurs la cause. M. Cloëz a constaté qu'elle ne se manifeste pas dans les quartiers populeux des grandes villes, ni à l'intérieur des habitations des villes et des

campagnes; elle est commune dans les plaines, même à l'époque de l'année où toute végétation a cessé : mais c'est surtout dans les bois où croissent des arbres résineux que la coloration du réactif se produit plus rapidement et avec la plus grande intensité. La plupart des huiles volatiles exposées à l'air absorbent de l'oxygène qu'elles tiennent un certain temps en dissolution, sans qu'elles paraissent contracter de combinaisons avec lui; ces substances ainsi saturées d'oxygène se comportent alors, à l'égard de certains corps oxydables, exactement de la même manière que l'oxygène ozoné : c'est ainsi qu'elles transforment l'acide sulfureux en acide sulfurique, qu'elles détruisent la matière colorante des fleurs, qu'elles décolorent la dissolution sulfurique d'indigo, qu'elles déplacent l'iode des iodures, etc., phénomènes curieux sans doute, mais dont l'étude laisse encore beaucoup à désirer.

L'oxydation lente du phosphore au contact de l'air humide transformant l'oxygène ambiant qui n'entre point en combinaison en oxygène ozoné, on a supposé, tant est grande la tendance qu'a l'esprit à généraliser, que, dans tous les phénomènes d'oxydation lente, il devait se produire des résultats identiques. L'expérience n'a pas jusqu'ici confirmé ces prévisions : on a constaté seulement que plusieurs liquides se comportent, dans ces circonstances, à la manière des huiles essentielles; on ne saurait affirmer néanmoins que l'oxygène ambiant non absorbé ait été changé dans aucun cas en oxygène ozoné.

Quoi qu'il en soit, les faits relatifs à la transformation de l'oxygène ordinaire en oxygène actif ou ozoné sous des influences variées ont été trop bien constatés, et par un trop grand nombre d'observateurs habiles, pour qu'il soit possible de croire qu'ils sont le résultat d'une pure illusion. En voyant l'oxygène pur et sec renfermé dans des vases clos se transformer complétement en ozone, ainsi que l'ont observé MM. Becquerel et Fremy, par la seule action des étincelles électriques et sans l'intervention d'aucune substance étrangère, on ne saurait douter que le corps qui se manifeste avec ces singulières propriétés ne soit une simple modification de l'oxygène.

Nous verrons prochainement que les bioxydes de calcium et de barium laissent dégager de l'oxygène lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique, tandis que les bioxydes de manganèse et de plomb

fournissent du chlore sous l'influence du même agent. M. Schœnbein, se fondant sur ces différences d'une part, et de l'autre sur ce fait curieux que, lorsqu'on arrose avec de l'acide chlorhydrique faible un mélange de 5 parties de bioxyde de barium et de 2 parties de bioxyde de manganèse, celui-ci se décompose rapidement en chlorures de barium et de manganèse en laissant dégager de l'oxygène pur sans trace de chlore, admet l'existence de deux oxygènes actifs, l'un positif qu'il appelle *ozone*, et l'autre négatif auquel il donne le nom d'*antozone*. Ceux-ci, par leur union, formeraient l'oxygène ordinaire ou oxygène inactif.

Cette hypothèse est sans contredit fort ingénieuse ; néanmoins, avant de l'admettre, il faudrait l'appuyer sur d'autres bases que des arguments tirés de l'analogie et l'interprétation d'une expérience qui n'a rien de décisif.

HYDROGÈNE. Éq. = 1 ou 12,5

§ 42. La découverte de l'hydrogène date de la fin du XVIe siècle, mais on n'eut pendant fort longtemps que des notions très-vagues sur ce gaz, lorsqu'en 1778 Cavendish en signala les caractères les plus importants. Bergmann avait bien constaté précédemment la formation d'un gaz inflammable lorsqu'on abandonne de la limaille de fer humide sur du mercure à l'abri de l'air ; mais c'est véritablement à Cavendish que revient l'honneur d'avoir établi l'existence de l'hydrogène d'une façon incontestable, et c'est à lui qu'on doit la connaissance de ses principales propriétés.

L'hydrogène ne se rencontre jamais à l'état de liberté dans la nature, mais il fait partie d'un grand nombre de composés.

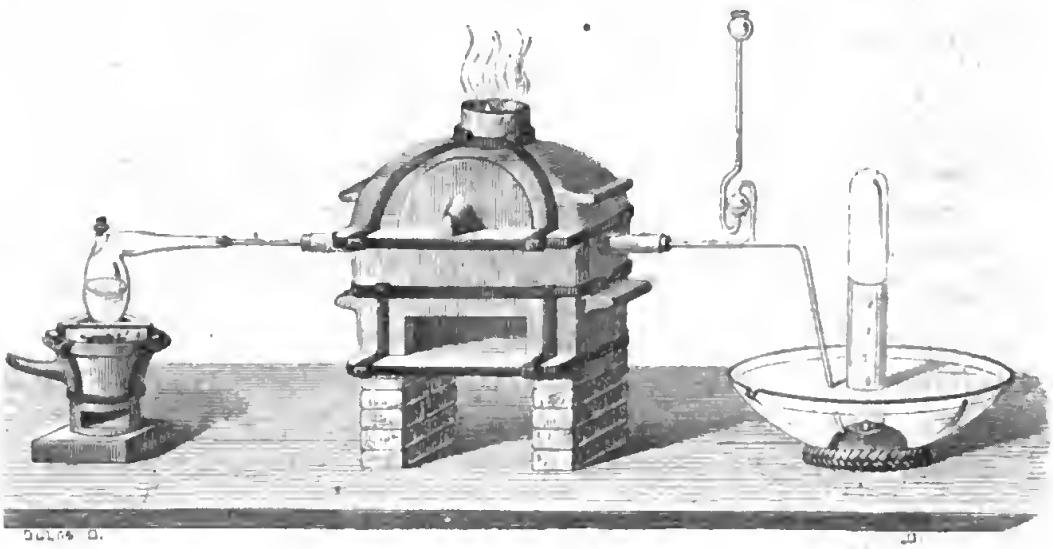
Le nom de ce corps indique assez que c'est l'un des principes constituants de l'eau. Ce liquide est en effet une combinaison d'hydrogène et d'oxygène. Il n'est pas de substance organique qui n'en renferme des proportions plus ou moins notables.

Le moyen le plus simple de se procurer l'hydrogène pur consiste à l'extraire de l'eau. Pour y parvenir, on fait agir sur ce composé des substances très-avides d'oxygène qui, s'emparant de ce corps, mettent l'hydrogène en liberté. Cette méthode est même la seule que l'on emploie ; mais pour la mettre en pratique on peut faire usage de différents procédés que nous allons décrire successivement.

§ 43. Certains métaux, tels que le potassium et le sodium, décomposent l'eau pure à la température ordinaire en s'unissant à l'oxygène et chassant l'hydrogène dont ils prennent la place. Pour effectuer cette préparation, on renverse sur la cuve à mercure une éprouvette remplie de ce métal, à la partie supérieure de laquelle on fait parvenir d'abord une petite quantité d'eau, puis un globule de potassium. A peine ce dernier se trouve-t-il en contact avec l'eau, qu'il en opère la décomposition avec une rapidité et une intensité telles, qu'il devient incandescent; en même temps le gaz formé déprime l'eau et le mercure, et remplirait entièrement la cloche si l'on eût fait intervenir le métal en quantité suffisante.

Ce procédé, quoique d'une exécution facile, n'est jamais employé dans les laboratoires en raison du prix élevé des métaux alcalins. On peut leur substituer avec avantage des métaux usuels, tels que le zinc ou le fer. Mais ces derniers étant incapables de décomposer l'eau pure à la température ordinaire, il devient indispensable de la faire arriver sous forme de vapeur sur le métal fortement chauffé. A cet effet (*fig.* 8), on dispose dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère un canon de fusil ou un tube de porce-

Fig. 8.

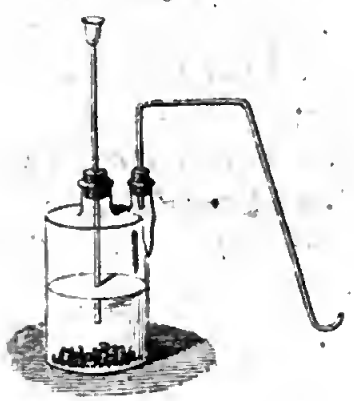


laine dans lequel on a préalablement introduit des fils de fer; à l'une des extrémités on adapte une cornue de verre à moitié remplie d'eau, tandis que l'autre est munie d'un tube recourbé propre à recueillir le gaz.

Le fer étant porté au rouge et l'eau chauffée jusqu'à l'ébullition, la vapeur qui traverse le tube est décomposée par le métal; l'oxygène, fixé par ce dernier, donne un composé très-stable qui reste dans le tube, tandis que l'hydrogène, devenu libre, se dégage et peut être recueilli dans des éprouvettes remplies d'eau ou de mercure.

§ 44. On emploie d'ordinaire, pour la préparation de l'hydrogène, un procédé très-simple et très expéditif. Celui-ci consiste encore à le retirer de l'eau par l'action d'un métal, mais, au lieu de faire usage d'une température élevée comme dans l'expérience précédente, on opère à froid en favorisant la décomposition par l'intervention d'un acide. A cet effet, on prend un flacon à deux tubulures (*fig.* 9) dans lequel on met de l'eau jusqu'aux deux tiers environ de sa capacité, puis on y introduit de la grenaille de zinc. A l'une des tubulures on adapte un tube recourbé propre à recueillir le gaz, à l'autre un tube droit terminé par un entonnoir qui plonge jusqu'au fond et qui s'élève au dehors de 15 à 20 centimètres. L'expérience étant disposée comme nous venons de l'indiquer, on verse, par petites portions, de l'acide sulfurique concentré dans le flacon à l'aide du tube à entonnoir. Dès que le contact entre l'eau, l'acide et le métal se trouve établi, une vive effervescence se manifeste et l'hydrogène se dégage par le tube recourbé. Si le dégagement se fait avec trop de lenteur, on ajoute de l'acide, on cesse au contraire d'en ajouter dès que le dégagement devient trop rapide. Le gaz peut être facilement recueilli sur l'eau, dans laquelle il est très-peu soluble. La réaction s'explique très-facilement en admettant qu'il s'est produit là un simple phénomène de substitution, le zinc prenant la place de l'hydrogène qu'il expulse.

Fig 9.



Un kilogramme de zinc, traité par l'acide sulfurique étendu, fournit 338 litres de gaz hydrogène à la température de 0 degré, et sous la pression de $0^m,760$.

Les réactions qui précèdent peuvent facilement s'expliquer au

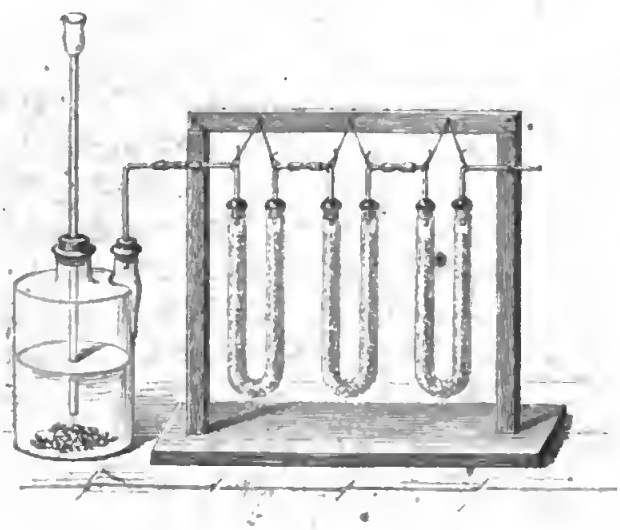
moyen des équations suivantes :

$$2\,HO + K = KO, HO + H,$$
$$3\,Fe + 4\,HO = Fe^3\,HO^4 + 4\,H,$$
$$SO^3\,HO + Zn = SO^3, ZnO + H.$$

On substitue quelquefois au zinc, dans la dernière méthode, un métal moins coûteux, de la limaille de fer par exemple ; mais cette substitution présente un grand inconvénient, en ce que le sulfate de fer, étant peu soluble dans l'eau chargée d'acide, se dépose à la surface du métal, et s'opposant, à la manière d'un vernis, au contact ultérieur des corps réagissants, l'action ne tarde pas à s'arrêter.

§ 45. L'hydrogène préparé par le dernier procédé renferme toujours des matières étrangères dues aux impuretés du zinc et du fer. Ces métaux contenant en effet quelquefois de l'arsenic, du soufre, du phosphore et toujours du carbone, ces divers éléments s'unissent à l'hydrogène naissant, et produisent des composés gazeux qui, se mêlant à l'hydrogène, en altèrent la pureté. Pour purifier le gaz, on le fait passer (*fig.* 10) à travers des tubes en U contenant de la ponce ou des fragments de verre imbibés de dissolutions d'azo-

Fig. 10.



tate de plomb, de sulfate d'argent et de potasse caustique ; le premier arrête l'acide sulfhydrique, le second les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore et l'arsenic, et le dernier l'hydrogène carboné. Pour l'avoir entièrement sec, on n'a plus qu'à le faire

Digitized by Google

passer sur des fragments de chloruro de calcium, ou mieux encore sur de la ponce imbibée d'acide sulfurique concentré.

§ 46. Quel que soit le procédé dont on ait fait usage pour sa préparation, l'hydrogène possède les propriétés suivantes. C'est un gaz incolore, inodore et complétement dépourvu de saveur. C'est de tous les gaz celui dont la pesanteur spécifique est la plus faible : ainsi la densité de l'air étant prise pour unité, celle de l'hydrogène est représentée par le nombre 0,06926; il est donc 14 fois et demie plus léger que l'air, et 16 fois plus léger que l'oxygène. On s'est servi de cette propriété de l'hydrogène pour l'employer dans la construction des aérostats. On peut mettre en évidence cette grande différence entre la densité de l'hydrogène et celle de l'air, au moyen d'une expérience très-simple. On prend à cet effet deux éprouvettes dont les orifices soient à peu près égaux, on remplit l'une d'air et l'autre d'hydrogène, puis on les place bout à bout, celle qui contient l'air étant placée à la partie inférieure, la supérieure étant remplie d'hydrogène. Si on les incline peu à peu de manière à leur faire occuper une position inverse, il est facile de s'assurer qu'au bout de quelques instants celle qui contenait l'air est pleine d'hydrogène, tandis que celle qui renfermait l'hydrogène ne contient plus que de l'air.

Un litre de gaz hydrogène sec à o degré et sous la pression de $0^{m},760$ pèse $0^{gr},0896$.

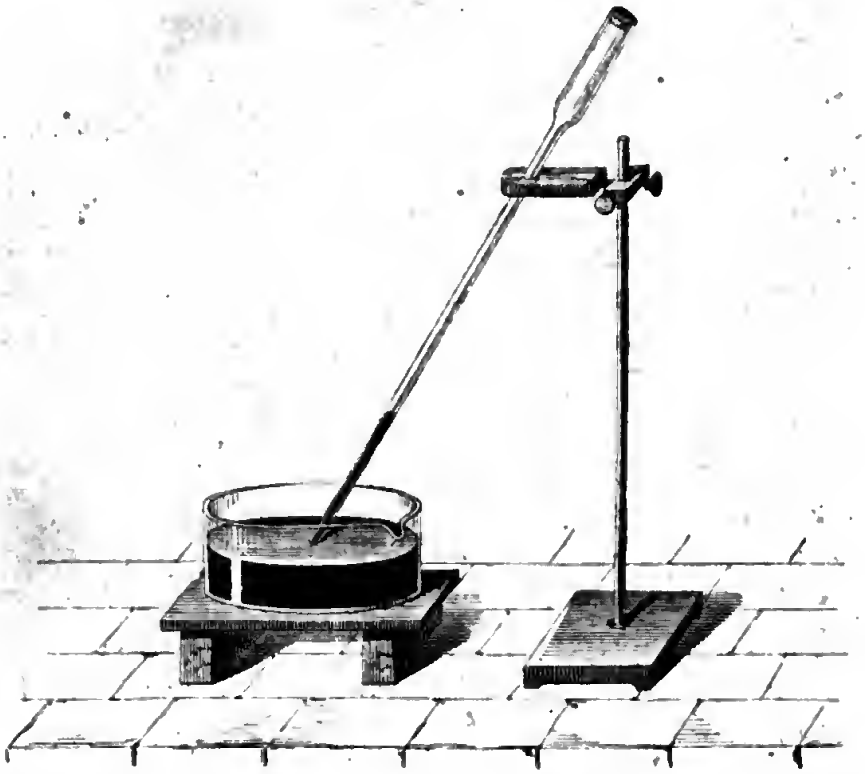
Il a résisté jusqu'à présent aux froids les plus intenses et aux moyens de compression les plus énergiques dont on ait pu disposer pour le liquéfier et à plus forte raison pour le solidifier.

§ 47. L'hydrogène présente des phénomènes très-remarquables d'endosmose qui le distinguent de tous les autres gaz par leur intensité. C'est ainsi qu'il est impossible de conserver ce gaz dans des cloches présentant les plus petites fêlures, ainsi que dans des flacons bouchés avec une membrane animale ou végétale. Dans ces différents cas, il s'échappe de l'hydrogène, il s'introduit de l'air, mais la quantité d'hydrogène qui se dégage est beaucoup plus considérable que la quantité d'air qui rentre dans le vase. On conçoit d'après cela qu'il est impossible de conserver de l'hydrogène pur dans des membranes de nature organique.

L'expérience suivante, due à M. Graham, va nous permettre une fois encore de mettre en relief cette curieuse propriété. Prenons un

tube de verre d'un petit diamètre (*fig.* 11), à l'extrémité duquel nous en souderons un second d'un diamètre plus considérable, que

Fig. 11.



nous fermerons au moyen d'un bouchon de plâtre. Le tube étant rempli d'hydrogène sur la cuve à mercure et abandonné à lui-même pendant plusieurs heures, on ne tarde pas à voir le métal remonter graduellement dans le tube étroit comme si on y faisait le vide, résultat qu'il faut attribuer à la propriété dont jouit l'hydrogène de pouvoir filtrer à travers les pores du plâtre, tandis que les gaz qui constituent l'air en sont dépourvus.

M. Longet a reconnu de son côté qu'un jet d'hydrogène, qui vient frapper une feuille de papier disposée perpendiculairement à sa direction, la traverse à peu près comme s'il n'avait pas rencontré d'obstacle sur son chemin.

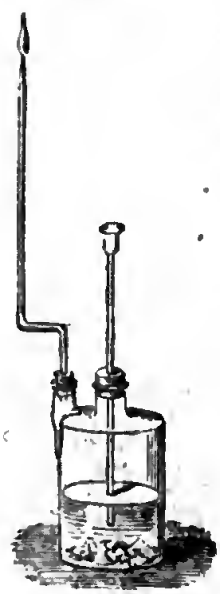
Cette propriété que possède l'hydrogène n'est point particulière à ce gaz, elle est seulement beaucoup plus saillante chez lui qu'avec tout autre, en raison de sa faible pesanteur spécifique; des déterminations précises ont, en effet, montré que les quantités de gaz qui traversent une membrane sont en raison inverse des racines

carrées des densités. Or la densité de l'hydrogène est environ 14 fois et demie moindre que la densité de l'air, donc il passera 4 fois plus d'hydrogène dans l'air que d'air dans l'hydrogène; c'est une des raisons qui ont fait renoncer à l'emploi de l'hydrogène pour gonfler les ballons, parce que le gaz s'extravasait avec trop de rapidité.

On peut vérifier ce fait de la façon la plus simple : qu'on place au milieu d'une grande cloche remplie d'hydrogène un de ces petits ballons dorés devenus si communs maintenant, et formés d'une enveloppe légère de gomme élastique, après l'avoir serré par un fil fin suivant un des grands cercles de la sphère : le lendemain le fil formera déjà une rainure creuse au milieu de la surface, et deux jours après il sera tout à fait caché par le développement des deux hémisphères dont il forme la séparation.

§ 48. L'hydrogène est inflammable, mais il éteint les corps en combustion qu'on y plonge. Pour mettre ces propriétés en évidence, on prend une éprouvette remplie d'hydrogène, en ayant soin d'en tenir l'orifice en bas pour que ce gaz, qui est très-léger, ne s'échappe pas de l'éprouvette. En présentant une bougie à l'orifice, le gaz s'enflamme aussitôt en faisant entendre une petite détonation à cause de l'air qui s'y trouve mêlé et qu'on n'a pu empêcher de s'y introduire; mais si l'on enfonce la bougie dans l'intérieur de l'éprouvette, elle s'y éteint aussitôt, ce qui prouve clairement que ce gaz est impropre à entretenir la combustion. Il est également impropre à entretenir la vie chez les animaux; un animal qu'on y plonge ne tarde pas, en effet, à périr asphyxié.

Fig. 12.



On peut encore démontrer la combustibilité de l'hydrogène au moyen d'un appareil très-simple connu sous le nom de *lampe philosophique*. Cet appareil (*fig.* 12) consiste en un flacon à deux tubulures, en tout semblable à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique; seulement on remplace le tube abducteur par un tube droit terminé en pointe effilée. En approchant un corps enflammé de la partie effilée, le jet de gaz s'enflamme en produisant une très-faible

lumière, quoique cette combustion détermine une élévation de température considérable. Le manque d'éclat de la flamme tient à l'absence d'un corps solide dans son intérieur. Dans une bougie ou dans une lampe, ce qui donne, en effet, de l'éclat à la flamme, ce sont les particules solides de charbon qui y sont tenues en suspension et portées au rouge vif par la chaleur développée dans l'acte de la combustion. La vive lumière que produit le gaz employé pour l'éclairage est également due à ce qu'il entraîne des vapeurs combustibles qui, ne trouvant pas assez d'oxygène dans l'air pour brûler complétement, laissent déposer du charbon très-divisé qui produit le même effet que dans la lampe ou dans la bougie.

Une expérience fort simple va nous permettre de démontrer ce fait d'une manière incontestable. Si l'on enflamme un jet d'hydrogène pur, comme dans la lampe philosophique, la flamme ne présente aucun éclat; mais si l'on fait passer préalablement le gaz à travers un liquide volatil riche en carbone, tel que la benzine, le gaz se charge de vapeurs combustibles, et brûle avec un éclat comparable à celui de la lampe ou de la bougie.

§ 49. Si l'on enflamme un jet d'hydrogène s'échappant par un orifice étroit, comme dans l'expérience de la lampe philosophique, et qu'on engage peu à peu le tube effilé dans un tube ouvert aux deux bouts d'un plus grand diamètre, en ayant soin que la flamme en occupe le milieu, on entend un son musical continu grave ou aigu, suivant la longueur, le diamètre, l'épaisseur et la nature des tubes, aussi bien qu'avec la longueur et la rapidité du jet. En disposant plusieurs appareils de même nature à la suite l'un de l'autre, on peut obtenir les différentes notes de la gamme. On donne à ce petit appareil le nom d'*harmonica chimique*.

M. Schrotter a donné de la production du son dans ces circonstances une explication déduite d'expériences exécutées avec le plus grand soin.

Lorsqu'on observe dans un endroit obscur le jet d'hydrogène enflammé qui produit le phénomène de l'harmonica chimique, on aperçoit, outre la flamme extérieure jaunâtre de l'hydrogène qui brûle, une seconde flamme bleue qui semble entrer par la pointe dans le tube de dégagement lui-même. Ces deux flammes ont pour base commune l'orifice du tube effilé : elles ne brûlent pas simul-

tanément, mais elles se succèdent à des intervalles très-courts. Il en résulte dès lors des intermittences très-rapprochées, qui sont la cause du son, et qui sont déterminées par les conditions suivantes.

Le courant d'air qui monte dans le tube extérieur allonge et entraîne la flamme extérieure et détermine par cela même un écoulement plus rapide de gaz. Il s'ensuit dès lors une diminution de tension dans le flacon de dégagement, par suite rentrée de l'air par l'orifice du tube effilé et apparition de la flamme intérieure. Celle-ci ne tarde pas à son tour à opérer un appel qui, en accélérant l'écoulement du gaz, détermine la sortie de la flamme intérieure chassée hors du tube par le gaz qui arrive derrière elle. Le même jeu se répétant à chaque instant, il en résulte dans la colonne d'air des oscillations qui produisent le son. Celles-ci se succédant rapidement et d'une manière régulière engendrent dès lors un son continu et nécessairement musical.

§ 50. Le gaz hydrogène est asphyxiant, mais il n'est pas délétère; on peut en introduire une certaine quantité dans les poumons sans inconvénient : mais si l'on essaye de parler en l'expulsant, la voix prend un caractère particulier, elle devient plus sourde et ressemble singulièrement à celle des ventriloques, résultat qui tient à ce que le son se propage dans un milieu beaucoup moins dense que l'air.

§ 51. Les usages de l'hydrogène à l'état de pureté sont peu nombreux. On s'en sert souvent dans les laboratoires pour faire l'analyse des gaz qui contiennent de l'oxygène, et pour se procurer des métaux très-purs en le faisant réagir à une température plus ou moins élevée sur leurs oxydes ou sur leurs chlorures, auxquels, dans un grand nombre de cas, il enlève l'oxygène ou le chlore.

§ 52. Une dernière expérience va nous éclairer sur les allures générales de l'hydrogène, et nous apprendre quel rôle nous devons nous attendre à lui voir jouer dans son union avec les corps en général.

Soit un tube AB fermé à ses deux extrémités par deux bons bouchons en liége où passe un fil de platine CD, et percés chacun d'une ouverture dans laquelle on engage les tubes AE et BF : si l'on met les extrémités du fil de platine en communication avec les deux pôles d'une pile de 10 à 12 éléments de Bunsen, le fil de

platine sera porté à la chaleur rouge; mais qu'on vienne à introduire de l'hydrogène dans le tube par l'ouverture F (*fig.* 13), aussitôt le fil cessera de rougir, et l'on ne pourra reproduire l'incandescence tant que le tube sera rempli de gaz hydrogène. Cette expérience est très-importante, car elle vient à l'appui d'un grand nombre d'autres qui toutes tendront à prouver que, de même qu'il y a un métal liquide, le mercure, il existe également une vapeur métallique qui n'est autre que le gaz hydrogène lui-même.

Fig. 13.

§ 53. L'hydrogène mis en liberté par l'électrolyse de l'eau jouit d'affinités beaucoup plus énergiques que l'hydrogène préparé par les méthodes ordinaires que nous avons décrites précédemment, et constitue, de même que l'oxygène dégagé dans ces circonstances, une modification allotropique entièrement comparable à l'oxygène ozonisé.

Il résulte en effet des expériences de M. Osann que si l'on fait passer un courant d'hydrogène électrisé dans un mélange de perchlorure de fer et de prussiate rouge de potasse, il se forme un dépôt de bleu de prusse qui ne peut évidemment prendre naissance que par la réduction partielle du perchlorure de fer et sa transformation en protochlorure. L'hydrogène normal n'agit en aucune façon sur le mélange précédent, quelque prolongé que soit le contact. L'hydrogène dégagé par l'électrolyse de l'eau possède ces propriétés, indépendamment de l'état de saturation de ce liquide, tandis que l'oxygène ne devient allotropique que lorsqu'il se dégage d'une eau préalablement acidulée.

§ 54. L'hydrogène et l'oxygène peuvent par leur contact donner naissance à des résultats importants que nous allons examiner avec soin.

Le mélange de ces deux gaz n'éprouve aucune altération à la température ordinaire, soit qu'on le place dans l'obscurité, soit qu'on l'abandonne à l'action de la lumière diffuse ou de la radiation solaire directe.

Digitized by Google

La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène peut se réaliser :

1°. Par l'approche d'un corps enflammé ;

2°. En faisant traverser le mélange par une étincelle électrique qui agit comme chaleur ;

3°. Par une pression brusque dont l'effet est dû manifestement à la température rouge qu'elle produit et qui enflamme le gaz qui se trouve sur son trajet ; et ce qui le prouve d'une manière incontestable, c'est que si le mélange est soumis graduellement à 25 ou 30 atmosphères de pression, il demeure parfaitement intact, tandis qu'une pression égale produite instantanément opère aussitôt la combinaison.

Quel que soit le moyen qu'on emploie pour effectuer l'union des deux gaz, il se produit toujours une détonation très-forte.

Cherchons à nous rendre compte de l'explosion dans l'inflammation du mélange d'hydrogène et d'oxygène. L'eau qui s'est produite à la température énorme développée par la combinaison se réduisant instantanément en vapeur et par suite occupant un volume considérable a chassé rapidement l'air devant elle et produit du bruit ; puis cette vapeur, rencontrant les parois froides du flacon, s'est liquéfiée pour ne plus occuper qu'un petit volume : de là rentrée subite de l'air, deuxième bruit. Mais ceux-ci sont tellement rapprochés, que d'ordinaire l'oreille n'en perçoit qu'un seul.

Cette combinaison peut encore s'effectuer dans une circonstance bien singulière, sous l'influence de certains métaux et notamment du platine. On peut employer ce métal sous trois formes : 1° à l'état de lames ou de fils ; 2° à l'état d'éponge ; 3° sous la forme de noir de platine. Dans le premier cas, la combinaison se fait avec lenteur ; dans le troisième, elle s'opère instantanément. Cette dernière cause ne rentrerait-elle pas dans la précédente, la condensation subite de l'oxygène par le platine devant nécessairement déterminer un grand développement de chaleur. Néanmoins les effets produits par le platine sont si singuliers et les caractères qu'ils présentent sont si difficiles à expliquer, qu'on a été conduit à admettre que le phénomène était dû à l'intervention d'une force qui se manifeste au contact du platine, à sa présence, sorte d'explication qui n'explique rien et qui n'est que la reproduction du fait lui-même.

La quantité de chaleur qui se développe dans la combinaison de

l'hydrogène et de l'oxygène est énorme; on pourra s'en faire une idée lorsque nous dirons que des fils de platine, qui ne sont pas susceptibles de se ramollir au milieu des feux de forge les plus violents, fondent avec la plus grande facilité dans la flamme produite par la combustion de ces deux gaz. L'hydrogène est de tous les corps de la nature celui qui produit, à poids égal, le plus de chaleur en brûlant.

§ 55. Pour obtenir la plus grande quantité de chaleur par la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène, il faut que les volumes des gaz qui brûlent soient entre eux dans le rapport de 2 à 1. On introduit dans un vase métallique à parois très-résistantes (*fig.* 14) le mélange des deux gaz, en les comprimant même pour obtenir plus d'effet; on fait alors sortir ce mélange sous forme de jet par l'extrémité d'un tube capillaire, et on l'enflamme : mais il faut prendre ici de très-grandes précautions, car le feu pourrait se communiquer dans le réservoir des gaz et déterminer une explosion très-violente et toujours très-dangereuse, même lorsqu'on opère sur une faible proportion de mélange. Quoique l'hydrogène soit un gaz éminemment combustible, l'expérience démontre qu'on ne saurait néanmoins l'enflammer à travers une toile métallique très-fine. Si l'on place par exemple une toile métallique devant un jet de gaz hydrogène, il sera facile d'enflammer le gaz derrière la toile; mais la combustion ne se propagera pas de l'autre côté : ce qui se conçoit facilement, car la toile métallique, par son contact avec la flamme, lui enlève du calorique et la refroidit à tel point,

Fig. 14.

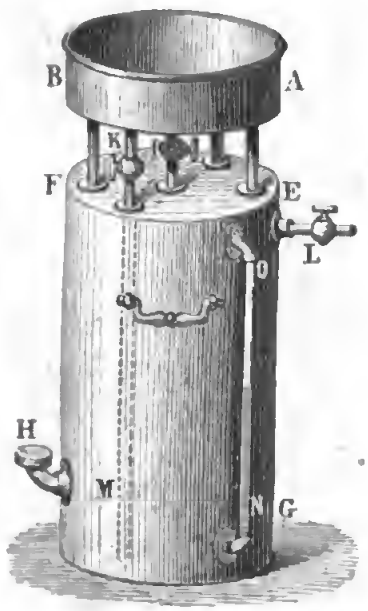
qu'elle ne peut plus communiquer l'inflammation au gaz qui se trouve de l'autre côté. On comprend d'après cela qu'on pourra sans danger enflammer le mélange d'oxygène et d'hydrogène à l'extrémité d'un tube, si l'on a soin de lui faire traverser un espace garni d'un très-grand nombre de toiles métalliques. C'est ainsi que l'on forme le chalumeau à gaz. Pour le rendre plus sûr et moins sujet à détoner, l'appareil est disposé de telle sorte, que le gaz est forcé de traverser une petite couche d'huile avant de se rendre dans le tube où se trouvent disposées les toiles métalliques. Il ne peut y avoir de la sorte aucune communication entre le gaz qui brûle et celui qui reste dans le réservoir, et par conséquent aucun danger.

§ 56. Comme on a souvent besoin de grandes quantités d'hydrogène et d'oxygène pour des expériences de cours ou de laboratoire, on se sert, pour emmagasiner les gaz produits, d'appareils ou réservoirs particuliers qui portent le nom de *gazomètres*.

Ces appareils peuvent présenter dans leur construction des dispositions variables. Nous décrirons ici celui dont on se sert le plus communément (*fig.* 15).

Le gazomètre, dont la figure est représentée ci-contre, se compose de deux cylindres, l'un ouvert AB qui fait fonction de cuvette, l'autre EFGH, clos de toutes parts; en I, K, L sont des robinets; ON est un tube indicateur qui communique avec le cylindre. Lorsqu'on veut se servir de cet appareil, il faut commencer par le remplir d'eau; à cet effet, le bouchon H étant mis et le robinet L fermé, on ouvre les robinets I et K, et l'on verse de l'eau dans la cuvette. L'eau tombe par le tube KM dans le réservoir, tandis que l'air expulsé s'échappe par l'ouverture I; lorsque le réservoir est plein de liquide, on ferme les robinets I et K. Il s'agit maintenant d'introduire le gaz. Pour y parvenir, le cylindre EFGH étant plongé dans un grand baquet rempli d'eau, on enlève le bouchon H, et l'on

Fig. 15.



introduit dans l'ouverture l'extrémité d'un tube à gaz communiquant avec l'appareil qui sert à sa production; à mesure que le gaz s'introduit, l'eau s'écoule : au moyen du tube indicateur ON, il est facile de connaître la quantité de gaz introduite; quand le gazomètre est plein, on ferme le bouchon H. Veut-on maintenant se procurer du gaz, on remplira d'eau la cuvette AB, puis on ouvrira les robinets I et K; l'eau en s'écoulant par le tube KM forcera nécessairement le gaz à se dégager en I, où l'on pourra le recueillir dans des flacons ou des cloches pleines d'eau et renversées. Celles-ci étant remplies, on fermera les robinets I et K. On pourrait aussi se procurer un jet continu de gaz; il faudrait dans ce cas adapter à l'ouverture L un tube métallique terminé par une pointe effilée.

Digitized by Google

CHAPITRE QUATRIÈME.

EAU.

Eau. — Examen de l'eau sous ses différents états. — Eau solide, eau liquide, eau sous forme de vapeur. — État sphéroïdal. — Eaux naturelles. — Purification. — Distillation. — Alambic. — Action des corps simples et composés sur l'eau. — Description des différents procédés employés pour établir la composition de l'eau. — Analyse et synthèse. — Méthode de Lavoisier, de Gay-Lussac et de Humboldt, de Dumas. — Eau oxygénée ou bioxyde d'hydrogène. — Préparation, propriétés, analyse.

PROTOXYDE D'HYDROGÈNE OU EAU. Éq. = 9 ou 112,5.

§ 57. En terminant le chapitre dernier, nous avons successivement examiné les diverses circonstances dans lesquelles l'hydrogène et l'oxygène sont susceptibles de s'unir pour donner naissance à l'eau. Cette combinaison, la plus simple et la plus stable que ces gaz puissent former, doit être désignée, d'après les règles de la nomenclature, sous le nom de *protoxyde d'hydrogène*. L'hydrogène produit avec l'oxygène une seconde combinaison en différant de la manière la plus complète. Celle-ci, qui est fort instable, renfermant une quantité d'oxygène double de celle que contient la précédente, a reçu pour cette raison le nom d'*eau oxygénée* ou mieux de *bioxyde d'hydrogène*.

La composition de ces deux corps est exprimée par les formules

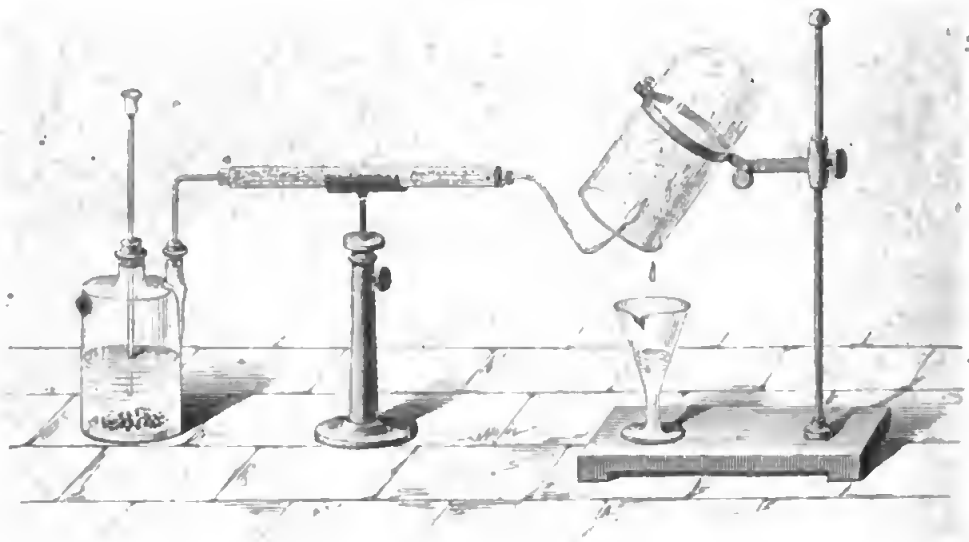
HO, protoxyde d'hydrogène ou eau,
HO^2, bioxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.

§ 58. Jusque vers la fin du dernier siècle on avait considéré l'eau comme un élément, lorsqu'en 1781 Cavendish, ayant observé la formation de cette substance par la combustion de l'hydrogène dans l'air (*fig.* 16), crut pouvoir en déduire que c'était un véri-

Digitized by Google

table composé résultant de l'union de ce gaz avec l'oxygène de l'atmosphère. Cette opinion acquit bientôt le caractère de la plus

Fig. 16



éclatante vérité par les expériences de Monge et, plus tard, par celles de Lavoisier et Meunier.

§ 59. L'eau peut affecter successivement les trois états de la matière dans des limites de température assez étroites. Ainsi nous la connaissons à l'état solide dans les froids de l'hiver; aux températures ordinaires de nos climats, elle se présente sous forme liquide; et il suffit de l'échauffer peu fortement, pour qu'elle se transforme en un produit aériforme qui se confond avec l'air lui-même.

Nous allons l'examiner tour à tour sous ces trois formes.

§ 60. L'eau prend l'état solide dans les grands froids de l'hiver. Abandonne-t-on dans un lieu chaud un vase contenant de la neige ou de la glace pilée, celle-ci fond bientôt, et une fois que cette fusion a commencé, il est facile de s'assurer que la température n'éprouve pas la plus légère variation jusqu'à ce que les dernières traces de glace aient disparu. Les physiciens ont pris cette température constante pour le zéro du thermomètre.

Puisque la température reste la même pendant la fusion de la glace, malgré la chaleur communiquée par l'enceinte, il faut bien admettre que l'eau solide absorbe une certaine quantité de chaleur

pour se changer en eau liquide : la connaissance de la quantité de chaleur de fusion de la glace présente un puissant intérêt par les applications qu'on peut en faire dans les arts ; aussi s'est-on occupé depuis fort longtemps de la déterminer avec soin. MM. de la Provostaye et Desains, se mettant à l'abri des causes d'erreurs qu'avaient négligées leurs devanciers, sont arrivés au chiffre de 79 unités pour exprimer cette chaleur latente de fusion, c'est-à-dire qu'il faut pour fondre 1 kilogramme de glace autant de chaleur que pour porter de 0 à 79 degrés ce même kilogramme d'eau. On conçoit dès lors que lorsque la température ambiante s'élève au-dessus de zéro, comme il arrive dans le dégel, la glace doive fondre lentement en raison de la grande quantité de chaleur qu'elle a besoin d'enlever aux corps environnants.

D'après les expériences de M. Desains, la chaleur spécifique de la glace serait sensiblement la moitié de celle de l'eau ; nous la représenterons donc par 0,5.

Lorsque, au lieu d'abandonner l'eau dans une atmosphère froide et agitée, on la place dans un lieu calme où elle puisse se refroidir lentement et à l'abri de toute agitation, sa température peut s'abaisser jusqu'à 10 ou 12 degrés au-dessous de zéro, sans qu'elle se congèle. Vient-on à secouer le flacon ou à y introduire un corps étranger, la congélation se produit instantanément, ce qui tient sans doute à ce que le mouvement a amené les molécules dans la position qui convient à leur cristallisation. La température remonte alors à zéro et s'y maintient jusqu'à ce que la totalité de l'eau soit solidifiée, résultat analogue à celui qu'on observe dans la fusion de tous les corps. Nous verrons, plus tard, en effet, que le soufre fondu peut être amené à la température ordinaire sans se solidifier ; mais dès qu'on agite le vase qui le contient, il cristallise, et sa température remonte jusqu'à 114 ou 116 degrés.

L'eau cristallise en passant à l'état de glace, mais les cristaux s'enchevêtrent si bien les uns dans les autres, qu'il en résulte des masses transparentes continues dans lesquelles on ne retrouve plus d'indices de cristallisation. Si l'eau qui se refroidit contient des corps étrangers en suspension, comme les eaux boueuses par exemple, il se produit des glaçons qui présentent la forme d'hexaèdres réguliers parfaitement définis. La neige, et surtout le givre (*fig.* 17), nous offrent un assemblage de petits prismes,

qui se groupent autour d'un centre, de manière à figurer des étoiles; quelquefois on observe dans le givre de petites paillettes

Fig. 17.

hexaédriques très-régulières. La forme cristalline de l'eau appartient donc au système rhomboédrique.

L'eau, liquide en se refroidissant à partir de 4 degrés, présente un phénomène inverse de celui que nous offrent les autres liquides, c'est-à-dire qu'au lieu de se contracter elle se dilate. Au moment où l'eau, liquide à o degré, passe à l'état de glace, elle éprouve une dilatation très-brusque, et par suite sa densité s'abaisse notablement; c'est ce qui explique pourquoi, dans les froids de l'hiver, la glace flotte à la surface des rivières. La densité de la glace est, en effet, de 0,94, celle de l'eau pure à 4 degrés étant prise pour unité. La force avec laquelle l'eau se dilate est telle, que les vases les plus épais qu'on en remplit éclatent dès qu'elle vient à se solidifier. On l'évalue à 1000 atmosphères environ. L'expérience suivante est concluante à cet égard : que l'on prenne un canon de pistolet, qu'on le remplisse exactement d'eau, qu'on en bouche toutes les issues, puis qu'on le place dans un mélange réfrigérant; l'eau se congèlera bientôt, et le canon, quoique fort épais, se brisera. Les bombes les plus épaisses se brisent dans les mêmes circonstances. C'est par un effet analogue que se détruisent les pierres de construction connues sous le nom de *pierres gélives*. C'est encore cette congélation de l'eau qui soulève le sable, remue les pavés, détruit le pavage des rues et brise les tuyaux de conduite.

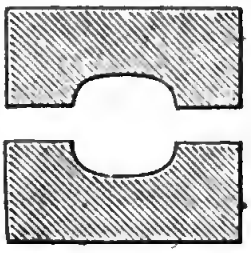
Les plantes et les animaux deviennent plus altérables quand ils ont été gelés. Cet effet tient à ce que les liquides contenus dans leurs cellules s'épanchant en raison des déchirures qui résultent de la congélation de l'eau qu'elles renferment, se trouvent en contact immédiat avec l'air et, par suite, éprouvent une décomposition rapide toujours accompagnée d'une odeur fétide. On peut s'expli-

quer de la même manière les ravages que produit la gelée lorsqu'elle frappe les végétaux au moment où la séve commence à circuler, surtout lorsque, survenant à la suite d'un dégel, ceux-ci se trouvent engorgés d'eau. Nous n'insisterons pas davantage sur les propriétés dues à ce changement d'état, nous en trouverons des applications sous toutes les formes.

Lorsqu'on exerce soit une pression, soit une traction à la surface d'une masse de glace, celle-ci commence par se diviser en fragments qui ne tardent pas à se souder de manière à produire un solide cohérent de forme très-différente de celle du premier, comme si cette substance, à la manière de l'argile, jouissait d'une certaine plasticité.

M. Tyndall a mis ce fait en évidence de la façon la plus heureuse à l'aide d'expériences très-simples que nous allons rapporter très-brièvement. Il prit une sphère de glace de quelques centimètres de diamètre (*fig.* 18), puis, à l'aide d'une presse hydraulique, il la comprima fortement entre deux pièces d'un bois très-dur présentant une cavité lenticulaire. La glace se réduisit d'abord en fragments, puis, en l'espace de quelques secondes, elle prit la forme d'une lentille transparente, exactement moulée sur la cavité dans laquelle la sphère avait été placée. En remplaçant le moule précédent par d'autres de formes très-diverses, M. Tyndall transforma la lentille successivement en un disque plat, en une coupe creuse hémisphérique, et ces différents solides étaient tous formés d'un seul bloc, comme si l'on eût introduit dans ces moules si variés une substance douée de la plus grande plasticité. M. James Thompson admet que cette compression de la glace détermine un commencement de fusion accompagné d'un abaissement de température dû à l'absorption de chaleur latente de fusion. L'eau produite par cette liquéfaction s'introduirait alors dans les pores de la masse entière, cheminant des points où la pression est la plus forte vers ceux où elle est la plus faible. L'excès de pression vient-il à disparaître, l'abaissement de température détermine la congélation de la partie liquide d'où résulte un changement de forme équivalent à celui qui se produirait dans un corps plastique.

Fig. 18.



Cette propriété curieuse de la glace a conduit M. Tyndall à proposer, relativement au changement de forme des glaciers, des explications qu'il a consignées dans les *Transactions philosophiques* pour 1857 et que pourront consulter ceux qui voudraient avoir des renseignements sur ce sujet intéressant, de pareils détails étant hors de propos dans un ouvrage de cette nature.

L'eau qui tient des sels en dissolution se congèle plus difficilement que l'eau pure. Lorsqu'on abandonne dans un lieu très-froid une dissolution saline, on voit au bout de quelque temps s'opérer un départ, l'eau pure se solidifiant la première, tandis que les sels restent dans l'eau mère. Cette propriété peut être utilisée dans des régions où règne une très-basse température, pour extraire les sels contenus dans des eaux naturelles.

§ 61. Sous forme liquide, l'eau la plus pure, celle que nous manions tous les jours, nous paraît complétement incolore; prise en grandes masses, l'eau présente une couleur d'un bleu très-clair, mais néanmoins très-visible : on peut facilement s'en assurer en examinant attentivement l'eau des lacs et des glaciers de la Suisse. L'eau présente en outre d'autres couleurs, mais celles-ci sont dues à la présence de substances étrangères. Telle est la couleur verdâtre, que présentent la plupart des eaux naturelles par suite de l'existence d'une substance ocreuse qu'elle tient en suspension.

L'eau des fleuves et des rivières n'a pas de saveur sensible : ce qui se conçoit facilement en raison de son contact habituel avec notre langue; mais lorsqu'elle est parfaitement pure, elle en présente une faible et légèrement désagréable qui a quelque chose de métallique. Quant à l'odeur, elle en est complétement dépourvue.

L'eau est susceptible d'être comprimée.

C'est le seul liquide connu qui possède un maximum de densité; celui-ci est placé à + 4 degrés du thermomètre centigrade.

L'eau dissout un grand nombre de substances salines, elle en prend généralement des quantités d'autant plus grandes, que la température est plus élevée. En abandonnant ces dissolutions à l'évaporation, la matière solide se sépare graduellement sous des formes géométriques bien définies; nous avons vu, dans le premier chapitre, § 7, comment on utilise cette propriété pour faire cristalliser un grand nombre de corps.

L'eau dissout également les gaz. Ici se présente un phénomène

inverse de celui que nous avons signalé relativement aux corps solides, c'est-à-dire que la solubilité décroît à mesure que la température s'élève. En effet, lorsque l'on fait bouillir la dissolution d'un gaz ou qu'on l'abandonne sous le récipient de la machine pneumatique, la vapeur qui se forme à chaque instant aux dépens du liquide, se trouvant en quantité considérable à l'égard de ce gaz, l'entraîne graduellement jusqu'à ce que son expulsion soit complète. Il n'y a d'exception qu'alors que le gaz est susceptible de former avec le liquide des combinaisons définies. Dans ce cas, en effet, ni la chaleur, ni le vide ne peuvent en opérer la séparation. Nous mettrons cette propriété dans tout son jour, lorsque nous nous occuperons de l'acide chlorhydrique.

§ 62. Dans la transformation de l'eau liquide en vapeur, il se présente des phénomènes aussi dignes d'intérêt que ceux qu'on observe dans son passage à l'état solide. On sait qu'à la température de 100 degrés, sous la pression de $0^m,760$, l'eau se réduit tout entière en un fluide aériforme et qu'elle produit 1700 fois son volume de vapeur. La température à laquelle l'ébullition de l'eau se produit varie avec la pression exercée à sa surface par l'atmosphère qui pèse sur elle. C'est ce dont on peut s'assurer en échauffant ce liquide à diverses hauteurs sur le flanc d'une montagne : on voit en effet la température d'ébullition décroître à mesure qu'on s'élève. De même place-t-on de l'eau pure sous le récipient de la machine pneumatique et fait-on jouer les pistons, au bout de quelques instants on voit des bulles apparaître, bien que la température soit très-basse, et, si l'on opère le vide d'une manière un peu rapide, bientôt l'eau tout entière se solidifiera.

Plus la température est élevée, plus l'évaporation est rapide : aussi celle-ci se produit-elle d'autant plus promptement qu'on l'échauffe davantage, pourvu toutefois que la vapeur soit entraînée au fur et à mesure de sa production ; d'où il suit qu'une des circonstances les plus favorables à l'évaporation est la ventilation de l'air, dont le but est de remplacer des couches d'air saturées d'humidité par d'autres qui ne sont pas à cet état.

La tension de la vapeur d'eau varie notablement avec la température, il est important d'en connaître la valeur dans les calculs qui sont relatifs à l'analyse des gaz ou dans des opérations industrielles.

Nous allons donner deux tableaux résumant les expériences de M. Regnault, qui font connaître les tensions de la vapeur d'eau depuis la température de — 30 degrés jusqu'à celle de + 230.

Tension de la vapeur d'eau de — 30 à + 100 degres d'après M. Regnault.

TEMPÉRATURES	TENSIONS en millimètres de mercure à 0 degré.	TEMPÉRATURES.	TENSIONS en millimètres de mercure à 0 degré.
— 30°	0,365	40°	54,906
— 25	0,553	45	71,391
— 20	0,841	50	91,982
— 15	1,284	55	117,478
— 10	1,963	60	148,791
— 5	3,004	65	186,945
0	4,600	70	233,093
5	6,534	75	288,517
10	9,165	80	354,643
15	12,699	85	433,041
20	17,391	90	525,450
25	23,750	95	633,778
30	31,548	100	760,000
35	41,827		

Tension de la vapeur d'eau en atmosphères de 100 *à* 230°,9 *d'après M. Regnault.*

TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.
100°,0	1	198°,8	15
120,6	2	201,9	16
133,9	3	204,9	17
144,0	4	207,7	18
152,2	5	210,4	19
159,2	6	213,0	20
165,3	7	215,5	21
170,8	8	217,9	22
175,8	9	220,3	23
180,3	10	222,5	24
184,5	11	224,7	25
188,4	12	226,8	26
192,1	13	228,9	27
195,5	14	230,9	28

§ 63. Dans la transformation de l'eau liquide en vapeur, il y a, comme dans sa fusion, absorption d'une quantité de chaleur considérable qui n'agit pas sur le thermomètre et n'a d'autre but que de produire ce changement d'état : cette chaleur de vaporisation ou d'élasticité de la vapeur d'eau a été trouvée, par M. Despretz, égale à 540 unités de chaleur, c'est-à-dire qu'il faut autant de chaleur pour vaporiser 1 gramme d'eau que pour élever 540 grammes d'eau de 1 degré.

Cette quantité de chaleur est donc plus de cinq fois supérieure à celle qui serait nécessaire pour élever le même poids d'eau de 0 à 100 degrés; c'est pour cette raison que 1 kilogramme d'eau réduit en vapeur est capable, si on le reçoit dans 5 ½ kilogrammes d'eau à 0 degré, de produire environ 6 ½ kilogrammes d'eau à 100 degrés: on comprend dès lors tout le parti qu'on peut tirer de cette propriété dans l'industrie, quand on se propose d'échauffer de grandes quantités de liquides que l'action directe du feu décomposerait, ou quand on veut élever la température de certains lieux spéciaux, tels que les étuves, les serres chaudes, etc.

§ 64. Lorsqu'on chauffe de l'eau dans un espace limité, de nouvelles vapeurs se forment à chaque instant; celles-ci, ne trouvant pas d'issue, exercent sur la surface du liquide des pressions de plus en plus considérables et s'opposent au phénomène de l'ébullition. En continuant d'échauffer le vase, on parviendrait à déterminer dans son intérieur une tension telle, qu'à une certaine époque il serait inévitablement brisé; mais si l'on vient à offrir une issue à la vapeur, celle-ci se dégage avec un sifflement considérable en formant une colonne de plusieurs mètres de hauteur. Par suite de la dilatation qu'elle éprouve lorsqu'elle arrive au contact de l'atmosphère, cette vapeur se refroidit assez pour qu'on y puisse placer la main sans éprouver de sensation de chaleur; puis l'excès de vapeur s'étant dégagé, la pression s'abaisse dans le vase jusqu'à ne plus être que celle de l'atmosphère ambiante, et le phénomène de l'ébullition se manifeste aussitôt.

Papin est le premier qui ait utilisé cette production de vapeur, sous pression plus ou moins considérable, au moyen d'un appareil qu'on a continué de nommer *marmite de Papin* (*fig.* 19).

C'est un cylindre en bronze de dimensions variables, fermé à sa partie supérieure par un couvercle de même métal fixé sur le vase par une vis de pression qu'on peut serrer avec force.

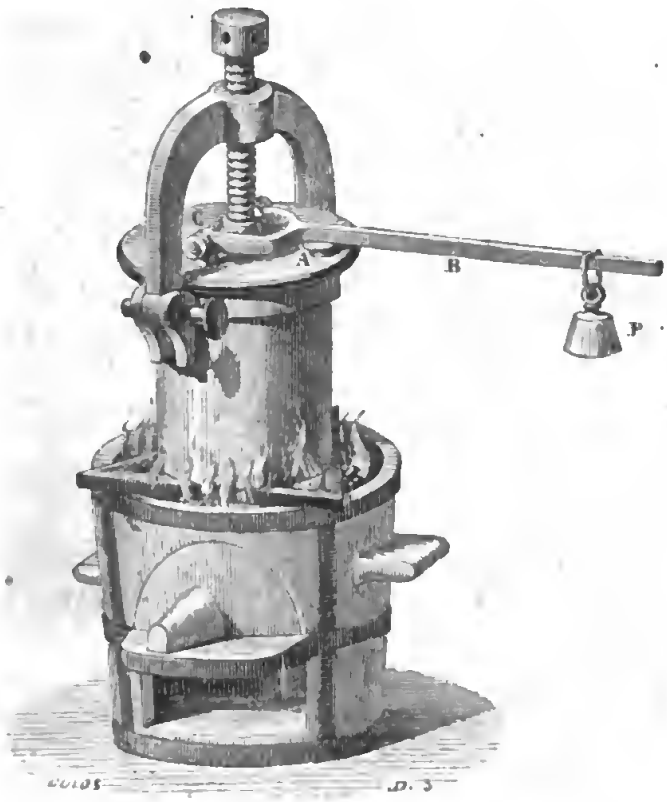
Ce couvercle est percé d'un petit orifice A qu'on bouche avec une rondelle en carton maintenue dans cette position par le poids d'un levier B mobile à son extrémité C.

Un poids P, placé d'ailleurs à l'autre extrémité à des distances variables et déterminées, permet de produire à l'intérieur de cet appareil des tensions de vapeur de plus en plus grandes : si la tension de vapeur dépasse cette limite, le poids est soulevé, la rondelle ne ferme plus l'orifice, la vapeur s'échappe et produit par son expansion subite les phénomènes que nous avons décrits plus haut.

La marmite de Papin, convenablement modifiée, peut être employée pour augmenter l'action dissolvante soit de l'eau, soit de divers liquides, en fournissant les moyens de les amener à des températures de beaucoup supérieures à leur point d'ébullition. On donne à ces appareils le nom de *digesteurs*. Les arts en tirent parti pour séparer de débris animaux ou végétaux des substances que l'eau, l'alcool ou d'autres liquides seraient incapables de dis-

soudre à leur température d'ébullition ou qu'elle ne dissoudrait qu'en proportion trop minime à ces températures.

Fig. 19.



Si l'on introduit de l'eau dans des tubes de verre très-épais qu'on scelle à la lampe après en avoir expulsé par ébullition la totalité de l'air, puis qu'on les soumette à l'action de températures élevées, il arrive une époque où, suivant les observations de M. Cagniard de Latour, le liquide disparaît entièrement, en se transformant en vapeur, dont le volume diffère peu de celui du liquide lui-même, et qui possède une tension considérable. Les liquides volatils tels que l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'essence de térébenthine, etc., fournissent des résultats semblables. La transformation complète de l'éther en vapeur, dans un espace double de son volume, se fait vers 200 degrés; la tension de la vapeur est d'environ 38 atmosphères.

§ 65. Si, au lieu d'échauffer l'eau à 100 degrés sous la pression de l'atmosphère, on la met en rapport avec des vases fortement échauffés, l'eau demeure à l'état liquide; supprime-t-on le foyer et

abandonne-t-on le vase à lui-même, il se refroidit graduellement, et l'on voit bientôt apparaître une grande quantité de vapeur.

L'expérience peut se faire dans un creuset de platine dont la température est portée au rouge blanc. On avait remarqué depuis longtemps que lorsqu'on projette des gouttes d'eau sur une plaque de fer fortement rougie, celles-ci se promènent sous forme de petits globules en s'évaporant d'une manière très-lente. Il y a donc là une propriété générale : c'est que toutes les fois que l'eau est mise en contact avec un corps incandescent, elle prend une forme globulaire, et c'est en vertu de cette forme et du non-contact avec les parois échauffées que l'ébullition ne se manifeste pas. Il n'est pas nécessaire que la surface soit portée à une température aussi élevée pour que le phénomène se produise. C'est à partir de la température de 171 degrés, ainsi que l'a signalé M. Boutigny, que l'eau commence à prendre cette forme globulaire. La température de l'eau qui présente ce phénomène dans des vases incandescents s'élève au plus à 50 degrés.

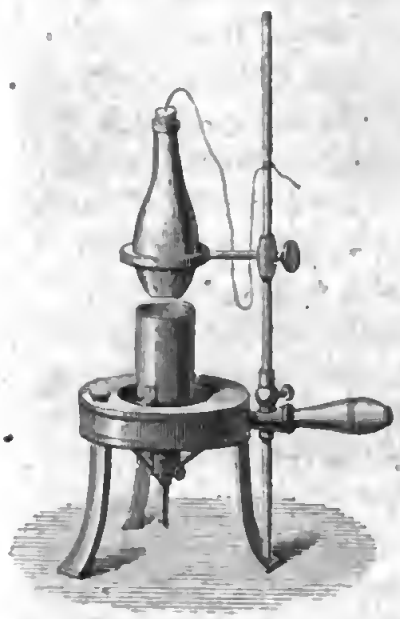
L'eau n'est point le seul liquide qui puisse prendre l'état sphéroïdal, tous ceux qui peuvent bouillir sans se décomposer sont susceptibles de passer à cet état : seulement, plus le point d'ébullition du liquide est élevé, plus il faut élever la température du vase qu'on doit employer ; en outre, la température du liquide à l'état sphéroïdal est toujours de beaucoup inférieure à celle de l'ébullition de ce même liquide.

Les faits que nous venons de signaler jouent un grand rôle dans les explosions des chaudières des machines à vapeur ; en effet, si la paroi inférieure de la chaudière est incandescente, le contact cesse entre le liquide et cette paroi, la quantité de vapeur diminue, l'ouvrier chauffe davantage ; puis, ne voyant pas la quantité de vapeur augmenter, il laisse tomber le feu : il se forme alors tout à coup, à un certain moment, une masse considérable de vapeur, à laquelle succède bientôt une explosion.

§ 66. On peut faire, en se basant sur cette propriété des liquides, quelques expériences très-remarquables qui démontrent de la façon la plus incontestable qu'il n'existe pas le moindre contact entre le liquide et la surface du vase. Qu'on remplace, en effet, le creuset de platine par une plaque de cuivre bien décapée et percée de trous, et qu'après l'avoir chauffée au rouge on y fasse tomber

un liquide goutte à goutte, de l'eau par exemple ; on la verra rester à l'état sphéroïdal et ne pas toucher le fond du vase, car elle ne s'échappe pas par les trous dont il est percé : ce qui ne manquerait pas d'arriver si l'on introduisait de l'eau froide dans ce vase. Son évaporation sera très-faible, cinquante fois moindre environ que si l'eau était portée à l'ébullition.

Fig. 20



Si l'on chauffe bien au-dessus de 171 degrés le fond d'un vase en cuivre (*fig.* 20), dont on fermera l'orifice avec un bouchon de liége après y avoir introduit quelques centimètres cubes d'eau, celle-ci n'émettant que fort peu de vapeur dans ces circonstances, le bouchon restera fixe ; mais qu'on retire la lampe qui échauffait le vase, la température s'abaissant rapidement tombera bientôt au-dessous de 171 degrés, dès lors le contact s'établissant entre le liquide et la paroi chaude, d'abondantes vapeurs se produiront et le bouchon sera projeté avec violence.

Enfin, qu'on porte au rouge un creuset de platine, puis qu'on y introduise successivement quelques gouttes d'eau pure et de l'acide sulfureux liquéfié, celui-ci restant à la température de — 10°,5, refroidira l'eau suffisamment pour qu'elle se congèle, et l'on pourra retirer un morceau de glace d'un vase chauffé à la température la plus élevée, phénomène qui surprend au premier abord, mais dont une analyse attentive donne bien vite la clef.

Cet état particulier des liquides permet de comprendre comment on peut plonger impunément la main dans un bain de métal fondu sans éprouver la moindre sensation de brûlure. Pour que l'expérience réussisse sans qu'on ait à craindre le moindre danger, il est nécessaire que la température soit de beaucoup supérieure à celle de la fusion du métal. La sueur qui se forme à la surface de la peau, que l'émotion d'une pareille expérience augmente toujours, se constituant à l'état sphéroïdal, produit une sorte de gaîne qui

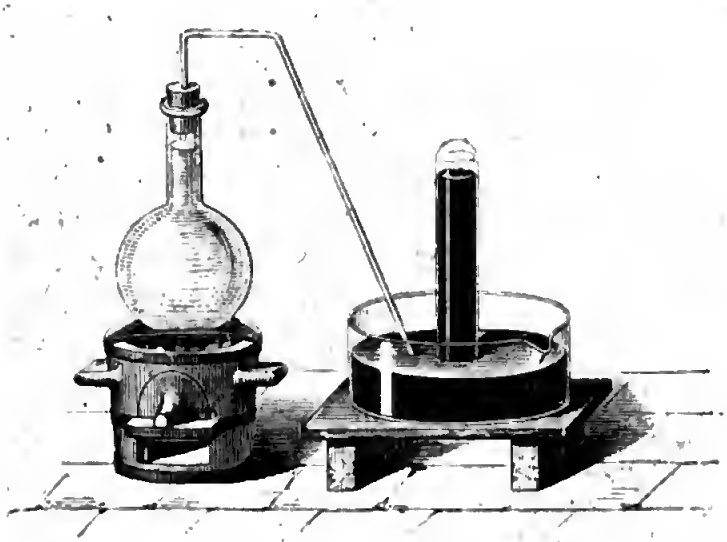
non-seulement préserve la main du contact du métal, mais encore des rayons calorifiques qui en émanent. On assurera le succès de l'expérience en plongeant préalablement la main dans l'eau, puis l'épongeant de façon à ce qu'elle ne présente qu'une certaine moiteur. Celle-ci réussit bien avec le plomb chauffé notablement au-dessus de son point de fusion et mieux encore avec la fonte de fer.

§ 67. L'eau la plus limpide des sources et des rivières est loin d'être pure, elle renferme toujours en dissolution des gaz qu'elle emprunte à l'atmosphère et des matières salines qu'elle prend au sol, résultat qu'il est facile de mettre en évidence à l'aide des expériences suivantes :

Qu'on introduise quelques décilitres d'eau de source ou de rivière dans une capsule de verre bien nette et qu'on l'évapore avec soin, celle-ci laissera toujours un résidu salin plus ou moins abondant sur les parois du vase.

Veut-on démontrer que ces eaux renferment de l'air en dissolution, il suffit d'en remplir jusqu'aux bords un ballon d'une capacité de 3 à 4 litres, ainsi qu'un tube propre à recueillir les gaz susceptibles de s'y adapter exactement au moyen d'un bouchon. Lorsque l'appareil (*fig.* 21) est ainsi rempli d'eau d'une manière complète,

Fig 21.



on engage l'extrémité du tube recourbé sous une cloche pleine de mercure et disposée sur une cuve de ce métal. On chauffe

lentement le ballon jusqu'à porter à l'ébullition le liquide qu'il renferme, on voit bientôt se dégager avec la vapeur un fluide élastique qui n'est autre chose que l'air tenu en dissolution dans l'eau. L'air ainsi recueilli diffère de l'air ordinaire, en ce qu'il contient, comme nous le verrons plus tard, une plus forte proportion d'oxygène.

Il ne faudrait pas croire néanmoins que le gaz extrait des eaux naturelles consiste essentiellement en un mélange d'azote et d'oxygène auquel se trouvent associées des quantités minimes d'acide carbonique, ainsi qu'on l'observe pour toute masse d'eau qu'on abandonne au contact de l'atmosphère conformément à la loi de Dalton, en raison de la proportion de ces gaz contenus dans l'atmosphère et de leur coefficient de solubilité. Il résulte en effet d'analyses nombreuses et soigneusement exécutées par M. Peligot que l'acide carbonique entre environ pour moitié dans le volume des gaz qui sont dissous dans l'eau de la Seine et dans toutes celles qui renferment du bicarbonate de chaux. Ce résultat, qu'il croit devoir attribuer à l'action dissolvante que l'eau pluviale exerce sur l'air confiné dans la terre végétale, présente un très-grand degré de vraisemblance.

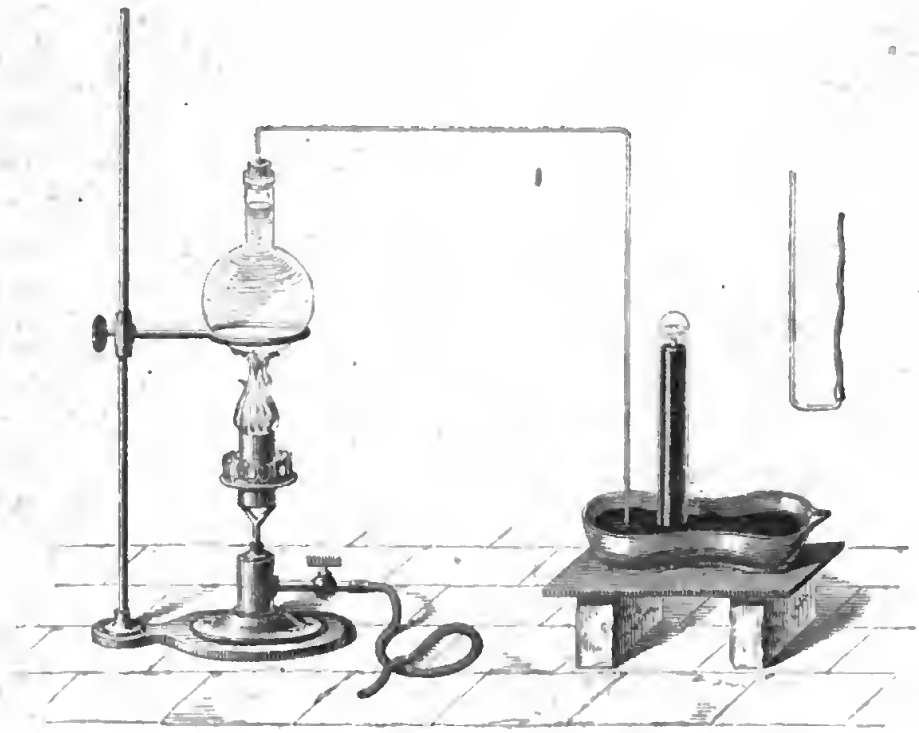
Si les eaux qui viennent de profondeurs assez considérables, telles que celles de certains puits forés et notamment de celui de l'abattoir de Grenelle, ne renferment pas des quantités appréciables d'oxygène, cela tient sans doute à l'action ultérieure de ce gaz sur des produits d'une oxydation facile, tels que des sulfures et leur conversion en des composés plus stables.

L'appareil précédent, qui donne d'assez bons résultats lorsqu'il s'agit de déterminer les rapports dans lesquels l'oxygène et l'azote se trouvent dissous dans l'eau, présente de grandes défectuosités en ce qui concerne le dosage de l'acide carbonique, l'eau qui se condense dans l'éprouvette y existant en quantité suffisante pour redissoudre cet acide en tout ou du moins en partie.

On peut éviter cet inconvénient au moyen d'une modification très-simple qu'on doit à M. Peligot. Il fait usage d'un ballon dont la capacité peut varier de 400 à 800 centimètres cubes, qu'on dispose comme précédemment. L'appareil étant complétement exempt d'air, on fait entrer à frottement sur l'extrémité du tube de dégagement un bout de tuyau en caoutchouc destiné à pénétrer dans

l'intérieur de l'éprouvette et à s'y maintenir à une certaine hauteur. On règle sa longueur sur le volume présumé du gaz que l'ébullition de l'eau peut fournir. On commence par chauffer légèrement (*fig.* 22), afin de faire sortir du ballon une petite quantité d'eau

Fig 22.



dont le volume, mesuré bien exactement, est défalqué du volume primitif; on engage alors le tube de dégagement sous l'éprouvette, après quoi l'on augmente graduellement la température jusqu'à déterminer l'ébullition du liquide.

L'éprouvette étant presque entièrement remplie par le gaz et l'eau qui se sont dégagés, on écarte momentanément la source de chaleur; il en résulte un vide qui détermine la rentrée de l'eau condensée dans le ballon. Cette absorption étant produite, on chauffe de nouveau. Il se dégage une certaine quantité de gaz qui s'ajoute à celle que la cloche renferme déjà, puis, lorsque celle-ci se trouve presque pleine, on cesse de chauffer, pour déterminer une nouvelle absorption. On répète cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le volume du gaz reste stationnaire. On amène en dernier lieu l'extrémité du tube de caoutchouc qu'on peut ma-

nœuvrer facilement en raison de sa flexibilité jusqu'à quelques millimètres au-dessous de la surface de séparation du gaz et du liquide, de telle sorte que l'éprouvette ne renferme plus que 2 à 3 centimètres cubes de ce dernier. En définitive, les gaz qui existaient primitivement en dissolution dans l'eau se trouvent entièrement amenés dans l'éprouvette avec une très-petite quantité de ce liquide, dont on diminue le pouvoir absorbant en y introduisant à la fin de l'opération quelques gros fragments de sel marin fondu. On mesure enfin les gaz contenus dans la cloche et on détermine la proportion d'acide carbonique en absorbant ce dernier au moyen de la potasse.

§ 68. L'évaporation continuelle qui se fait à la surface des mers donne naissance à de la vapeur d'eau qui, rencontrant dans l'atmosphère des lieux très-froids, se liquéfie et retombe sensiblement pure à la surface de la terre sous forme de pluie. L'eau de pluie, recueillie même en rase campagne, ne saurait cependant être considérée comme de l'eau chimiquement pure : elle renferme en effet à l'état de dissolution les substances diverses qu'elle rencontre sur son trajet, soit qu'elles existent à l'état de gaz dans l'atmosphère, soit qu'elles s'y trouvent simplement à l'état de suspension. Les eaux recueillies au début sont, on le conçoit facilement, plus impures que celles qu'on recueille au bout d'un certain temps, l'atmosphère ayant été privée par cette sorte de lavage d'un grand nombre des corps étrangers qui s'y trouvaient mêlés.

La composition des eaux naturelles varie nécessairement avec la nature des terrains qu'elles traversent. Le plus communément elles sont propres à la boisson, à la cuisson des légumes, aux opérations du savonnage et n'ont pas de saveur appréciable ; on leur donne dans ce cas le nom d'*eaux douces* ou *potables*. Lorsqu'elles sont impropres aux opérations précédentes, on leur donne le nom d'*eaux crues ;* il faut alors, autant que possible, éviter de les boire.

Les composés qu'on rencontre le plus communément dans les eaux naturelles sont :

1°. Du carbonate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique ;

2°. Du carbonate de magnésie ;

3°. Du chlorure de sodium ;

4°. Du chlorure de magnésium ;

5°. Du sulfate de soude;
6°. Du sulfate de chaux;
7°. De la silice et des silicates alcalins;
8°. Des matières organiques en proportions très-variables.

Les tableaux qui vont suivre, et qui sont empruntés aux travaux de MM. Boutron, Henry, Payen et Peligot, nous donnent une idée de la composition des différentes eaux qui alimentent la ville de Paris.

Composition de l'eau d'Arcueil, prise au château d'eau de l'Observatoire, d'après MM. Boutron et Henry.

NOMS DES SUBSTANCES	PROPORTION DES SUBSTANCES contenues dans 1 litre d'eau
	lit
Azote et oxygène	0,004
Acide carbonique libre	0,070
	gr
Bicarbonate de chaux	0,158
Bicarbonate de magnésie	0,060
Sulfate de chaux anhydre	0,138
Sulfate de soude anhydre Sulfate de magnésie anhydre	0,072
Chlorure de sodium Chlorure de calcium Chlorure de magnésium	0,081
Sels de potasse Azotate alcalin	Traces.
Silice, alumine, oxyde de fer	0,018
Matière organique	Traces à peine sensibl.
	gr 0,527

Eau de Seine. Analyse de MM. Boutron et Henry.

SUBSTANCES CONTENUES dans 1 litre d'eau.	PONT d'Ivry.	PONT Notre-Dame.	POMPE du Gros-Caillou.	POMPE de Chaillot.
	lit	lit	lit	lit
Azote et oxygène.....	0,003	0,003	0,004	0,003
Acide carbonique libre...	0,013	0,014	8,014	0,013
	gr	gr	gr	gr
Bicarbonate de chaux.....	0,132	0,174	0,229	0,230
Bicarbonate de magnésie..	0,060	0,062	0,075	0,076
Sulfate de chaux anhydre.	0,020	0,039	0,040	0,040
Sulfate de magnésie anhyd. / Sulfate de soude anhydre.	0,010	0,017	0,027	0,030
Chlorure de calcium..... / Chlorure de magnésium... / Chlorure de sodium.	0,010	0,025	0,032	0,032
Sels de potasse.....	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Azotate alcalin.....	Traces.	Traces.	Traces tr.-sensibles.	Traces tr.-sensibles.
Silice, alumine, oxyde de fer.....	0,008	0,014	0,023	0,024
Matière organique azotée..	Indices.	Indices.	Indices tr.-sensibles.	Indices tr.-sensibles.
	gr	gr	gr	gr
Poids des substances.....	0,240	0,331	0,426	0,432

Eau du puits de Grenelle. Composition de 100 *parties du résidu laissé par l'évaporation, d'après les analyses de MM. Payen, Boutron et Henry, et Peligot.*

NOMS DES SUBSTANCES.	ANALYSE de M. Payen.	ANALYSE de MM. Boutron et Henry.	ANALYSE de M. Peligot.
Carbonate de chaux	50,0	14,9	40,8
Carbonate de magnésie	10,4	4,4	11,5
Carbonate de potasse	16,5	5,6	14,4
Sulfate de potasse	8,8	23,7	"
Sulfate de soude	"		11,3
Hyposulfite de soude	"	"	6,4
Chlorure de potassium	8,0	42,3	"
Chlorure de sodium	"		6,4
Silice	4,3	7,4	7,0
Substance jaune particulière	Traces.	"	"
Matière organique azotée	1,7	Traces.	"
Alumine et oxyde de fer	"	1,4	"
Carbonate de protoxyde de fer	"	"	2,2
	99,7	99,7	100,0

Pour rendre comparables les résultats de ces trois observateurs, les carbonates alcalins et terreux ont été calculés à l'état neutre, bien que ces sels existent probablement dans l'eau sous forme de bicarbonates. L'hyposulfite provient sans doute de l'oxydation du sulfure alcalin.

§ 69. L'effet nuisible exercé par ces corps divers est loin d'être le même : ce sont surtout les sels calcaires qui communiquent aux eaux naturelles leurs propriétés les plus fâcheuses au point de vue d'un certain nombre d'applications.

Le plus nuisible de tous est le sulfate de chaux lorsqu'il s'y rencontre en proportions un peu notables, circonstance qu'on observe dans les eaux des puits des environs de Paris qui traversent un terrain chargé de gypse (sulfate de chaux). Ces eaux, appelées *se-*

téniteuses, deviennent impropres au savonnage par suite de la formation d'un savon calcaire insoluble qui s'attache au linge, entraînant avec lui les impuretés qui sont tenues en suspension dans l'eau; elles ne peuvent servir, en outre, à la cuisson des légumes, en raison de la production d'une substance insoluble et très-dure qui résulte de la combinaison du sulfate de chaux avec un principe azoté, la *légumine,* contenu dans les haricots, pois, lentilles, etc. On peut facilement corriger ces eaux et les débarrasser du sel calcaire qu'elles renferment, en le transformant en carbonate de chaux insoluble par l'addition d'une certaine quantité de carbonate de soude, ou plus simplement de cendres de bois qui réagissent par le carbonate de potasse qu'elles renferment. Le sulfate de chaux se convertit alors, soit en sulfate de soude, soit en sulfate de potasse, sels qui n'exercent aucune action nuisible dans les deux cas que nous venons de citer.

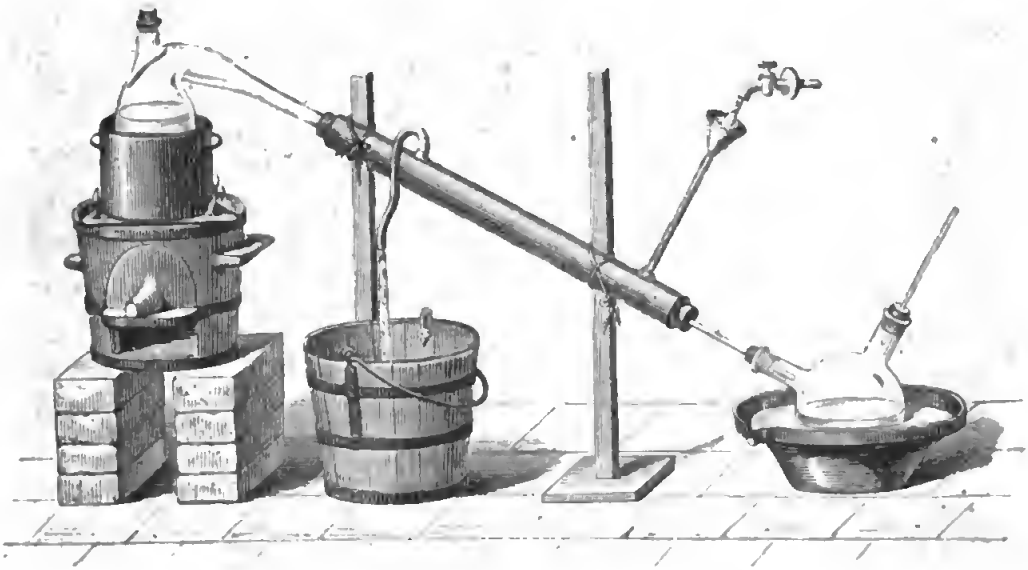
Si les eaux qui contiennent du sulfate de chaux sont assez rares, il n'en est pas de même des eaux chargées de carbonate de chaux dissous à la faveur de l'acide carbonique. Le meilleur moyen de purifier de telles eaux consiste, soit à les faire bouillir, soit à leur ajouter une proportion convenable de chaux: de cette façon l'acide carbonique excédant se dégage ou se porte sur la chaux, et l'on n'a plus que du carbonate neutre de chaux qui, en raison de son insolubilité, ne peut plus exercer d'action nuisible.

§ 70. Si le problème qui a pour objet de débarrasser l'eau de certains sels en les transformant en composés insolubles est facile à résoudre, il présente des obstacles insurmontables à l'égard des sels solubles. On ne peut y parvenir qu'en ayant recours à la distillation, opération qui consiste à la réduire en vapeur à l'aide de la chaleur, puis à condenser la vapeur formée en la faisant arriver dans un récipient convenablement refroidi; on la sépare ainsi de toutes les matières qu'elle tenait en dissolution et qui, n'étant point volatiles à la température à laquelle s'opère la distillation, restent nécessairement comme résidu. On peut, à l'aide de cette méthode, transformer les eaux les plus impures, telles que l'eau de mer, ainsi que celles d'un grand nombre de sources salées, en eau chimiquement pure.

S'agit-il de purifier de petites quantités d'eau, 2 à 3 litres par exemple, on introduira (*fig.* 23) cette dernière soit dans un ballon,

soit dans une cornue d'une capacité de quelques litres, au col desquels on adaptera, par l'intermédiaire d'un bouchon, un long

Fig. 23.



tube dont l'extrémité devra s'engager dans un ballon de verre.

Afin d'opérer la condensation complète de la vapeur produite par la distillation, on fait pénétrer le tube précédent dans un manchon de verre ou préférablement de métal, dans lequel on fait arriver constamment de l'eau froide. L'eau provenant de cette condensation se rend, à mesure de sa production, dans le ballon de verre qui sert de récipient.

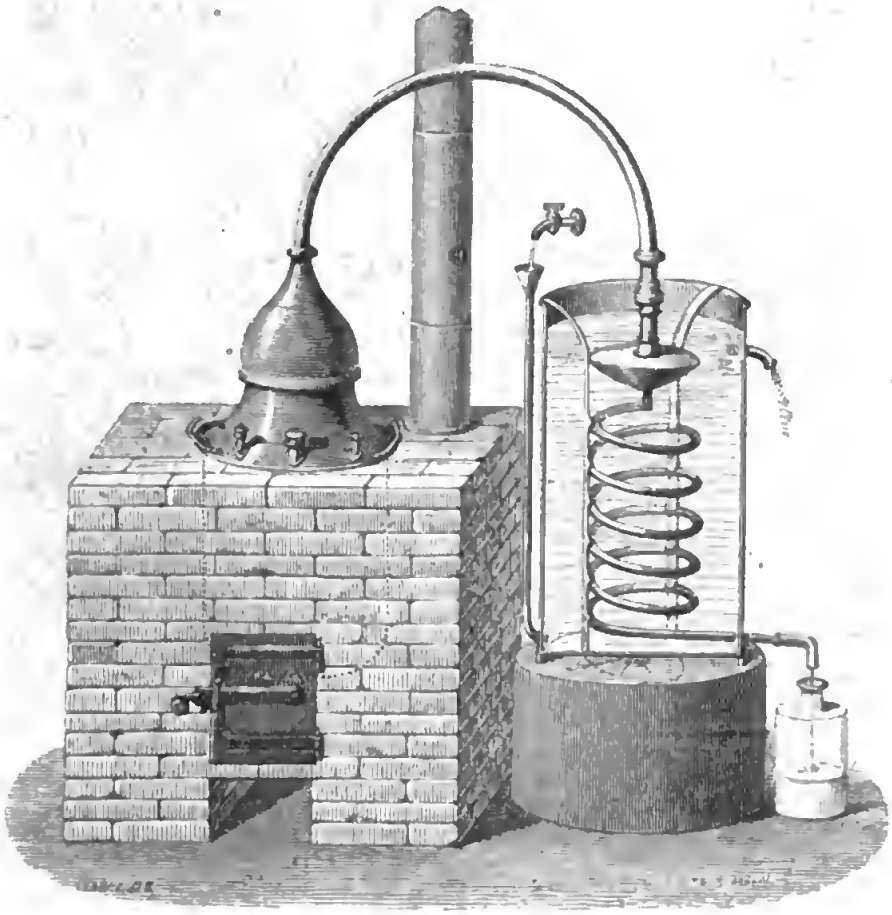
Cet appareil fort simple pourrait également servir à débarrasser des liquides, volatils comme l'eau, tels que l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, etc., de substances fixes qu'ils retiendraient en dissolution.

Lorsqu'en veut se procurer de grandes quantités d'eau distillée, comme il convient par exemple pour nos expériences de laboratoire, on se sert d'un appareil désigné sous le nom d'*alambic*, qui présente la disposition suivante :

L'alambic se compose d'une chaudière en cuivre (*fig.* 24) qui s'engage dans un fourneau ; cette chaudière est surmontée d'un couvercle terminé par un tuyau recourbé qu'on désigne sous le nom de *dôme* : l'ensemble de ces deux pièces constitue notre cornue ordinaire, avec cette différence qu'elle présente de plus grandes dimen-

sions. Le col de cet alambic vient s'engager dans un récipient auquel on donne la forme d'une spirale, afin de multiplier les contacts

Fig. 24.



de la vapeur avec la surface refroidissante; ce condenseur porte le nom de *serpentin*. Ce serpentin lui-même est renfermé dans une caisse cylindrique en métal, dans laquelle on fait arriver constamment de l'eau froide, afin de pouvoir condenser d'une manière complète la vapeur d'eau produite par la distillation. L'extrémité du serpentin débouche au dehors de la cuve, et l'on place au-dessous des flacons dans lesquels se rassemble l'eau distillée.

Il faut rejeter les premières portions d'eau distillée, et arrêter l'opération quand les trois quarts du liquide ont passé. Évaporée dans une capsule de porcelaine, elle ne devra laisser aucun résidu; elle ne doit produire aucun précipité ni même le plus léger trouble.

On s'assurera de la pureté de l'eau distillée :

1°. Par l'oxalate d'ammoniaque, qui sert à reconnaître la présence de la chaux;

2°. Par l'acide sulfhydrique ou mieux le sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite les sels métalliques;

3°. Par l'azotate de baryte, dont l'affusion indiquerait par son trouble la présence de la plus légère trace d'acide sulfurique;

4°. Par la teinture alcoolique de bois de campêche, qui de jaune rougeâtre posse au violet par les moindres traces d'ammoniaque caustique ou de carbonate d'ammoniaque;

5°. Par l'azotate d'argent, qui donne un précipité blanc lorsqu'il s'y trouve une quantité même très-minime d'un chlorure ou d'acide chlorhydrique.

La présence de ce dernier acide, assez commune du reste, tient à ce que certaines eaux naturelles renferment quelquefois du chlorure de magnésium, sel fort peu stable que la concentration décompose en magnésie et en acide chlorhydrique; on peut s'en débarrasser avec facilité, car il suffit de placer dans la cucurbite un peu de chaux qui donnera naissance, par double décomposition, à du chlorure de calcium et à de la magnésie, corps qui tous deux sont inaltérables sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'eau. Cette chaux aura, de plus, un deuxième effet utile, celui de retenir l'acide carbonique que l'eau contient souvent en dissolution.

§ 71. On a cru pendant longtemps que l'eau n'était pas décomposée par la chaleur, mais des expériences récentes ont démontré qu'à la température de la fusion du platine l'eau se réduisait en ses deux éléments.

L'électricité produit un effet analogue, et rien en effet n'est plus facile que de décomposer l'eau par la pile.

L'eau pure néanmoins n'est pas altérée par cet agent, ce qui tient à ce qu'elle ne possède pas la faculté conductrice; mais en ajoutant à ce liquide quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'une dissolution saline, on voit bientôt apparaître de petites bulles gazeuses : de l'oxygène se rend au pôle positif et de l'hydrogène en volume double au pôle négatif.

Quant à la lumière, elle n'exerce aucune action sur ce composé.

§ 72. Parmi les corps non métalliques, il en est qui possèdent une grande tendance à s'unir à l'hydrogène : ceux-ci doivent né-

cessairement s'emparer de cet élément en mettant l'oxygène en liberté; c'est ainsi que se comporte le chlore, soit qu'on établisse le contact entre les corps à froid et sous l'influence de la lumière solaire, soit qu'on les fasse réagir sous l'influence d'une température rouge.

Une équation très-simple nous permet d'expliquer cette réaction; en effet, on a

$$Cl + HO = ClH + O.$$

Il en est d'autres, au contraire, qui tendent à s'unir énergiquement à l'oxygène, et de ce nombre est le charbon. Ce corps, en réagissant sur l'eau à une température élevée, s'empare en effet de son oxygène en se transformant en un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, tandis que l'hydrogène se trouve mis en liberté.

Cette expérience peut se faire en dirigeant un courant de vapeur sur des charbons incandescents disposés dans un tube de porcelaine horizontal, qu'on engage dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère, ou plus grossièrement en plongeant sous une cloche remplie d'eau des charbons fortement allumés.

La manière dont se comportent avec l'eau le chlore d'une part et le charbon de l'autre, nous donne une idée juste du mode d'action des corps non métalliques.

Quant aux métaux, ou leur action est nulle, ou bien ils expulsent l'hydrogène en vertu d'une affinité supérieure en prenant sa place. C'est ainsi que se comportent le potassium et le sodium à froid, le fer et le zinc au rouge, le cuivre et le plomb à la chaleur blanche. Nous avons vu plus haut combien il nous a été facile, en nous fondant sur cette propriété des métaux, de nous procurer le gaz hydrogène. L'intervention de certaines substances peut exalter dans les métaux cette propriété de décomposer l'eau : qu'on mette par exemple du fer ou du zinc avec de l'eau et un acide, l'acide sulfurique par exemple, aussitôt même à froid un abondant dégagement d'hydrogène se manifestera, des oxydes de fer ou de zinc prendront en même temps naissance et s'uniront, au fur et à mesure de leur production, à l'acide sulfurique qui a provoqué la décomposition.

Si, d'une autre part, on porte à l'ébullition un mélange de zinc

et d'une solution concentrée de potasse caustique, on verra bientôt le métal s'attaquer, de l'hydrogène se produire et de l'oxyde de zinc se former; ici c'est l'affinité de l'oxyde de zinc pour la potasse qui a déterminé la décomposition de l'eau, car dans la liqueur on retrouve une combinaison de cet oxyde de zinc et de la potasse, que les chimistes désignent sous le nom de *zincate de potasse*.

L'eau ne jouit point, à proprement parler, des propriétés des bases ni des propriétés des acides, mais elle s'unit le plus souvent aux uns et aux autres : cette combinaison se fait, en général, avec facilité. Elle a pour résultat la formation de corps spéciaux qu'on désigne sous le nom d'*hydrates*.

De l'acide sulfurique anhydre détermine dans son contact avec l'eau le bruit qu'y produirait une barre de fer rouge qu'on y plongerait, et il peut en résulter trois ou quatre hydrates définis. L'acide phosphorique, l'acide azotique nous présentent la même affinité pour l'eau.

Les bases sont dans le même cas; le protoxyde de barium s'unit à cette substance en développant une grande quantité de chaleur; la chaux doit ses emplois dans les arts à cette propriété même; la potasse caustique n'est que de l'hydrate de protoxyde de potassium, et tous les oxydes métalliques en général donnent naissance à des hydrates définis.

§ 73. Déjà, dans plusieurs circonstances, nous avons constaté que l'eau résulte de l'union des gaz oxygène et hydrogène; nous allons faire connaître maintenant les différentes méthodes à l'aide desquelles on peut parvenir à déterminer sa véritable composition. La plus ancienne et celle qui pour la première fois fut mise en pratique par Lavoisier, consistait à faire arriver de la vapeur d'eau sur de la tournure de fer placée dans un canon de fusil dont la température était portée au rouge, et à recueillir l'hydrogène dégagé.

Supposons que

P représente le poids de l'eau décomposée,

p le poids du fer métallique employé,

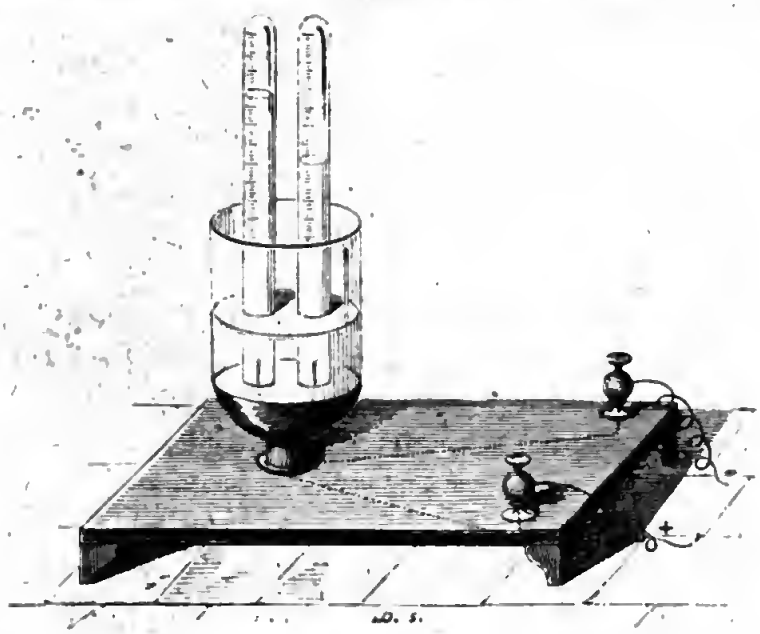
et π le poids de l'oxyde de fer formé.

Il s'ensuit évidemment que $(\pi - p)$ représentera le poids d'oxygène contenu dans le poids P d'eau, et que, par suite, $P - (\pi - p)$ sera le poids de l'hydrogène renfermé dans ce même poids P d'eau. Ce poids d'hydrogène pourrait se déduire directement du volume

de l'hydrogène recueilli dans cette expérience. En opérant à l'aide de cette méthode fort imparfaite, Lavoisier trouva des nombres assez voisins de ceux qu'on a pu déduire ultérieurement de procédés beaucoup plus perfectionnés.

§ 74. On peut encore établir analytiquement la composition de l'eau par l'emploi de la pile de Volta. Cette expérience se fait au moyen d'un vase conique (*fig.* 25) dans la partie la plus étroite duquel on a coulé du mastic, substance qui ne conduit pas l'élec-

Fig. 25.



tricité. La couche de mastic est traversée par deux fils de platine qui débouchent dans l'intérieur du vase. On remplit ce dernier d'eau qu'on acidule légèrement pour la rendre conductrice, et l'on recouvre chacun des fils d'une petite cloche graduée. L'expérience étant disposée de la sorte, il suffit, pour opérer la décomposition de l'eau, de faire communiquer les deux fils de platine avec les deux pôles d'une pile. Dès que la communication est établie, on voit de nombreuses bulles gazeuses se rassembler dans les petites éprouvettes. On reconnaît ainsi que le gaz qui se rassemble au pôle positif est de l'oxygène, tandis qu'il vient se rendre au pôle négatif de l'hydrogène en volume double du précédent.

§ 75. Après avoir rapporté les expériences qui nous ont permis d'établir la composition de l'eau par voie d'analyse, nous allons

décrire deux méthodes qui serviront à confirmer les résultats précédents par la synthèse.

Pour arriver à ce but, nous allons chercher à combiner l'hydrogène et l'oxygène en des proportions telles, que l'un et l'autre disparaissent complétement à l'état d'eau.

Mais d'abord, comment déterminer leur union? Trois moyens s'offrent à nous pour réaliser ce résultat :

1°. L'approche d'un corps enflammé;

2°. La présence de corps spéciaux, notamment le platine en éponge;

3°. Le passage de l'étincelle électrique.

C'est à ce dernier moyen que nous donnerons la préférence, et c'est à l'eudiomètre que nous aurons recours pour effectuer cette opération; on peut se servir à cet effet soit de l'eudiomètre à eau qu'on désigne encore sous le nom d'eudiomètre de Volta, soit de l'eudiomètre à mercure ou de Gay-Lussac.

Fig 26.

L'eudiomètre à eau se compose d'un tube cylindrique en verre à parois très-épaisses (*fig.* 26), afin de résister à de fortes pressions, muni d'une monture en laiton à robinet à chacune de ses extrémités; la monture inférieure présente la forme d'un entonnoir, ce qui permet d'introduire facilement les gaz dans l'appareil; la monture supérieure, qui se termine également en entonnoir, est percée latéralement d'un trou, dans lequel on a mastiqué soigneusement un tube de verre traversé par une tige en laiton, terminée à ses deux extrémités par des boules; la boule intérieure est placée au milieu du tube eudiométrique à une petite distance de la monture en laiton, et cette tige se trouve isolée dans toute sa longueur par le tube en verre ainsi que par le mastic non conducteur : l'appareil est mis en communication avec le sol par le cuivre des montures.

Rien n'est plus simple maintenant que de comprendre le jeu de cet appareil : introduit-on les deux gaz dans son intérieur, et fait-on passer à travers le mélange l'étincelle électrique, ils se combineront aussitôt sous son influence; examinons les détails de l'opé-

ration et la façon dont il faut opérer pour arriver à des résultats d'une grande précision.

Pour mesurer les gaz, on se sert d'une petite jauge en verre (*fig.* 27), terminée à son extrémité ouverte par une monture en laiton, portant une coulisse en métal, moitié pleine, moitié percée, de sorte qu'on peut à volonté boucher ou ouvrir l'orifice de ce petit appareil; on le remplit de gaz, d'hydrogène par exemple, on ferme l'ouverture par la partie pleine de la coulisse et on le retourne sous l'eau; l'excès de gaz s'échappe: qu'on remette alors la jauge dans sa première position, on aura un volume d'hydrogène parfaitement déterminé. Remplissons d'eau notre eudiomètre, ouvrons le robinet inférieur et faisons-y passer ce volume de gaz hydrogène; répétons une seconde fois cette opération après quoi nous introduirons un volume d'oxygène; faisons enfin passer une étincelle électrique à travers le mélange, soit à l'aide d'un électrophore, d'une machine électrique ou même d'une bouteille de Leyde: à peine la lueur de l'étincelle aura-t-elle jailli dans les gaz, qu'on verra ceux-ci disparaître après avoir paru se dilater dans le premier instant sous l'influence de l'échauffement produit par l'étincelle, et l'eau viendra frapper avec violence contre la paroi supérieure de l'appareil. Vissons maintenant sur l'entonnoir supérieur un tube gradué CD, disposé de façon que 100 de ses divisions représentent exactement le volume de la petite jauge, et ouvrons le robinet supérieur; le gaz, s'il en reste en excès, devra monter alors dans le tube, et l'on pourra facilement s'assurer que, dans le cas qui nous occupe, on n'y voit paraître que quelques bulles insignifiantes, provenant du mélange des gaz, qu'il est difficile d'obtenir chimiquement purs, ainsi que de l'air que l'eau contient en dissolution, et que le vide produit au moment du passage de l'étincelle a suffi pour en extraire.

Fig. 27.

Si maintenant on recommence la même expérience avec

$$3^{vol}H + 1^{vol}O,$$

on remarquera que les gaz ne disparaissent pas en entier, mais que le tube CD se remplit à la fin d'un gaz en volume considérable; si, fermant alors le robinet supérieur, puis, dévissant le tube, on apporte ce gaz sur la cuve à eau pour en mesurer le volume, on

voit qu'il en reste sensiblement 100 divisions, c'est-à-dire le volume d'une jauge, et on peut constater de plus qu'il présente toutes les propriétés de l'hydrogène.

Si l'on vient à répéter cette opération avec $2^{vol}H + 2^{vol}O$, on trouvera encore 1 volume de résidu gazeux, mais ce nouveau gaz nous apparaîtra doué de tous les caractères qui appartiennent à l'oxygène.

Lorsque, dans cette expérience, on fait usage d'eau ordinaire, une partie des gaz qui s'y trouvaient dissous s'en dégage en raison du vide qui se produit par suite de la disparition de l'hydrogène et de l'oxygène qui passent à l'état d'eau, ce qui apporte nécessairement une cause d'erreur.

Si l'on remplace l'eau ordinaire par de l'eau distillée bouillie, celle-ci absorbe une petite portion du gaz qu'on introduit dans l'eudiomètre, ce qui introduit une nouvelle cause d'erreur, car elle absorbe plus d'oxygène que d'hydrogène.

§ 76. Afin d'éviter tous ces inconvénients, M. Gay-Lussac a construit un appareil à l'aide duquel les causes d'erreur que nous venons de signaler se trouvent entièrement écartées. Cet appareil se compose d'un tube de verre à parois très-résistantes (*fig.* 28), muni d'une garniture en fer à sa partie supérieure et dans lequel on introduit une spirale de métal terminée par une petite boule, afin de pouvoir exciter dans son intérieur une étincelle électrique. L'instrument contenant les gaz qui servent à faire l'expérience, on le ferme à l'aide d'un bouchon en fer à vis, qui s'adapte parfaitement à la fermeture qui termine la partie inférieure de l'eudiomètre. L'étincelle ayant été excitée à travers le mélange et la combustion ayant été opérée, on dévisse le bouchon et l'on mesure le gaz restant. En opérant sur le mercure avec cet eudiomètre, on fait disparaître tous les défauts que présente l'eudiomètre de Volta.

Fig. 28.

Nous conclurons donc de l'ensemble de ces trois expériences que l'eau se compose de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène; mais le problème n'a point reçu sa solution complète, il nous reste à déterminer d'une manière précise la composition de l'eau en poids, c'est-à-dire, en un mot, combien dans

100 grammes de cette substance, par exemple, il entre de grammes d'hydrogène et d'oxygène.

§ 77. M. Dumas a résolu la question de la façon la plus heureuse, en appliquant sur une vaste échelle la méthode mise pour la première fois en œuvre par Berzelius et Dulong, méthode fondée sur la propriété que possèdent certains oxydes, et notamment l'oxyde noir de cuivre, de se réduire entièrement sous l'influence du gaz hydrogène sec, en donnant naissance à de l'eau.

L'appareil employé par M. Dumas se compose de deux parties distinctes. La première, accessoire pour ainsi dire, n'a pour but que de préparer, recueillir et purifier le gaz hydrogène. Elle se compose d'un grand flacon à deux tubulures A (*fig.* 29, *Pl. I*), renfermant du zinc et de l'acide sulfurique.

De deux tubes en U, *b*, *b*, contenant du sulfate d'argent, destiné à retenir les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore et l'arsenic, dont le zinc du commerce est quelquefois souillé;

D'un tube *c* renfermant de l'azotate de plomb, qui détruira le composé que l'hydrogène forme avec le soufre contenu dans le zinc;

De deux tubes à potasse *d*, *d* qui ont pour but d'absorber une combinaison huileuse, formée par l'hydrogène avec le charbon qui existe pareillement dans le zinc;

De deux tubes *e*, *e* remplis d'acide phosphorique anhydre qui retiendra toute l'humidité que les gaz entraînent nécessairement avec eux; et enfin d'un tube plus petit, dit *tube témoin*, *f*, qui, pesé d'avance, attestera par l'invariabilité de son poids qu'aucune substance ne s'est fixée dans son intérieur, et, par suite, que le gaz était parfaitement sec.

Ici commence la deuxième partie de l'appareil, c'est là que s'exécute la synthèse proprement dite. Cette deuxième partie se compose d'abord d'un premier ballon en verre très-fort, B, susceptible de résister sans se déformer à la température du rouge sombre : ce ballon bien sec et rempli d'oxyde de cuivre est pesé très-soigneusement; on le fait communiquer avec un deuxième ballon C, dans lequel se condensera la majeure partie de l'eau formée dans la réaction et qui, lui aussi, a été pesé avant l'expérience; à ce ballon viennent s'adapter des tubes *g*, *g* remplis de chlorure de calcium et de ponce imprégnée d'acide sulfurique, dans le but de retenir les dernières parties d'humidité que l'excès d'hydrogène

entraîne nécessairement avec lui; l'appareil se termine enfin par un tube témoin *t*.

Les choses étant ainsi disposées, on chauffe le premier ballon avec une forte lampe à alcool, après avoir eu soin de remplir préalablement tout l'appareil de gaz hydrogène; l'oxyde de cuivre se réduit à l'état de cuivre métallique, et l'on continue l'opération tant que ce changement n'est pas complet. Quand ce résultat est atteint, on laisse refroidir et on adapte en S un flacon rempli d'eau, muni à sa partie inférieure d'un robinet et précédé d'un tube en U, R, destiné à retenir les vapeurs d'eau qui se dégagent inévitablement du flacon, vapeurs qui, pénétrant dans les tubes, altéreraient les résultats de l'analyse. Qu'on ouvre alors le robinet inférieur, l'eau s'écoulera, mais de l'air entrera par l'autre extrémité de l'appareil, balayera tout l'hydrogène, et l'on pourra dès lors peser les tubes dans les mêmes conditions qu'avant l'expérience, c'est-à-dire pleins d'air atmosphérique.

Soient P le poids du premier ballon plein d'oxyde de cuivre,

π le poids de ce même ballon, ne renfermant que du cuivre métallique.

$P - \pi$ représentera le poids de l'oxygène disparu.

Soient P′ le poids du deuxième ballon et des tubes qui le suivent avant l'expérience;

π' le poids du système après la condensation de l'eau.

$\pi' - P'$ est le poids de l'eau formée.

$(\pi' - P') - (P - \pi)$ est donc le poids d'hydrogène que contient cette eau.

M. Dumas a pu recueillir par ce procédé plusieurs centaines de grammes d'eau, et il a conclu de ses expériences que 100 grammes de ce liquide renferment

Hydrogène	11,112
Oxygène	88,888
	100,000

§ 78. Si nous prenons l'hydrogène pour l'unité à laquelle nous rapportons les équivalents, nous établirons la formule chimique de l'eau par la proportion

$$11,112 : 88,888 :: 1 : x,$$

d'où

$$x = 8.$$

La composition de l'eau représentée par l'union d'équivalents égaux d'hydrogène et d'oxygène sera nécessairement exprimée par le symbole

HO,

et par suite l'équivalent ou nombre proportionnel par

Hydrogène	1
Oxygène	8
	9

En la rapportant à l'oxygène égal à 100, on obtient

Hydrogène	12,50
Oxygène	100,00
	112,50

En considérant donc l'équivalent de l'hydrogène comme l'unité à laquelle on rapporte les équivalents des différents corps simples, il en résulte que l'équivalent de l'oxygène se trouve déterminé par l'analyse et la synthèse de l'eau, et qu'il doit être représenté par le nombre 8.

Si nous rapportons, au contraire, les équivalents à l'oxygène, que nous supposerons égal à 100, l'équivalent de l'hydrogène se trouvera pareillement fixé et représenté par le nombre 12,50. Quant au rapport $\frac{100}{12,50}$, il sera égal au rapport $\frac{8}{1}$.

Les diverses expériences que nous venons de rapporter démontrent que l'eau résulte de la combinaison de 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'oxygène; il reste à déterminer maintenant quel rapport il existe entre le volume de l'eau formée et le volume des gaz qui ont concouru à sa formation? Or la densité de la vapeur d'eau déterminée directement par Gay-Lussac a été trouvée égale à 0,622. Si donc à

2 volumes d'hydrogène pesant	$2 \times 0,0692 = 0,1384$
nous ajoutons 1 volume d'oxygène pesant.	$1,1057 = 1,1057$
nous obtenons	1,2441

nombre dont la moitié est précisément égale à la valeur trouvée par l'expérience directe. Il suit nécessairement de là que les gaz qui servent à former l'eau se contractent, en s'unissant, du tiers de leur volume.

EAU OXYGÉNÉE OU BIOXYDE D'HYDROGÈNE.

Éq. = 17 ou 212,5.

§ 79. Ce corps très-remarquable, dont on doit la découverte à M. Thenard, peut être considéré comme le type d'une classe de composés qui présentent le plus haut intérêt; sa composition est exprimée par la formule

$$HO^2.$$

Il renferme, comme on voit, pour la même proportion d'hydrogène deux fois plus d'oxygène que l'eau, ce qui justifie le nom qui sert à le désigner.

A l'état de pureté, le bioxyde d'hydrogène est liquide à la température ordinaire, incolore et complétement dépourvu d'odeur. Sa consistance est légèrement sirupeuse; il possède une saveur métallique très-prononcée, et produit une salivation abondante. Sa densité est égale à 1,452. Il est encore liquide aux plus basses températures qu'on a pu produire. En refroidissant à quelques degrés au-dessous de zéro un mélange d'eau et de bioxyde d'hydrogène, l'eau se congèle tandis que ce composé conserve l'état liquide.

Ce produit n'agit ni comme une base, ni comme un acide à l'égard de la teinture de tournesol, il se borne à la décolorer; placé sur la peau, il y fait naître une tache blanche en causant une vive cuisson; il attaque et détruit facilement l'épiderme.

Le bioxyde d'hydrogène se décompose spontanément en oxygène et en eau à une température de 15 à 20 degrés; une chaleur plus intense le décompose d'une manière tellement brusque, qu'il en résulte quelquefois une explosion. On le rend plus stable en l'étendant d'eau.

L'électricité décompose le bioxyde d'hydrogène, la lumière est sans action sur lui.

§ 80. Les différents corps simples et composés produisent, par leur contact avec ce liquide, des phénomènes fort curieux qu'on ne saurait expliquer par l'intervention des lois de l'affinité chi-

mique ; c'est ainsi qu'il est décomposé par une foule de corps qui n'ont aucune tendance à s'unir à ses éléments, tandis qu'il résiste à l'action de corps doués d'une affinité supérieure.

Le fer, l'étain, l'antimoine sont sans action sur l'eau oxygénée.

Le cobalt, le nickel, le plomb et le bismuth la décomposent lentement en mettant l'oxygène en liberté.

Le platine, l'or, l'argent, l'osmium, le rhodium, le palladium, métaux qui n'ont aucune affinité pour l'oxygène, en opèrent la décomposition tout à coup avec une sorte de détonation lorsqu'on les emploie sous forme de poussière très-fine ; l'oxygène devient libre comme précédemment.

Ce genre d'action n'est pas commun en chimie ; on donne à ces sortes de phénomènes le nom de *phénomènes de contact* ou de *phénomènes catalytiques*.

Les corps précédents n'agissent sur l'eau oxygénée que lorsqu'ils sont fort divisés ; quand on les prend en masse, l'action est nulle.

L'arsenic en poussière fine décompose le bioxyde d'hydrogène avec violence, il se convertit en acide arsénique avec production de chaleur et de lumière.

Le sélénium s'oxyde pareillement. Le soufre, quoique très-analogue à ce corps et doué d'une plus forte affinité pour l'oxygène, est sans action sur le bioxyde d'hydrogène.

Le charbon très-divisé le décompose en eau et en oxygène, sans éprouver aucune d'espèce d'altération. On voit donc que tous les phénomènes de l'affinité chimique sont renversés ou modifiés par l'étude de ce corps.

Tous les acides augmentent la stabilité du bioxyde d'hydrogène ; toutes les bases, au contraire, facilitent sa décomposition.

La potasse et la soude le décomposent sans éprouver de changement.

Les protoxydes de barium, de strontium et de calcium le décomposent en se transformant en bioxydes. Si l'on verse de l'eau oxygénée même étendue dans une dissolution de ces différents oxydes, on voit se précipiter immédiatement les bioxydes de ces métaux sous la forme de paillettes miroitantes.

Les oxydes de cuivre, de cobalt et de nickel hydratés se comportent de la même manière que les oxydes précédents.

Certains oxydes produisent la décomposition du bioxyde d'hy-

drogène sans éprouver eux-mêmes aucune altération; le peroxyde de manganèse appartient à cette catégorie.

L'oxyde d'argent exerce une action bien plus singulière encore sur le bioxyde d'hydrogène; il se décompose tout en opérant la décomposition de ce corps, de sorte qu'il reste pour résidu de l'eau pure et de l'argent, et qu'il se dégage de l'oxygène provenant tout à la fois de l'oxyde métallique et du bioxyde d'hydrogène. Cette décomposition se fait avec une telle energie, qu'il se produit toujours une véritable détonation.

Des phénomènes analogues se produisent lorsqu'on fait agir l'eau oxygénée sur les solutions de certains peroxydes dans les acides. C'est ainsi que lorsqu'on agite une solution de minium dans l'acide acétique ou bien une dissolution de peroxyde d'argent dans l'acide azotique froid avec de l'eau oxygénée, celle-ci se décompose immédiatement, les peroxydes se réduisent et il se dégage de l'oxygène pur.

Le sulfure de plomb noir, mis en présence du bioxyde d'hydrogène, passe à l'instant à l'état de sulfate de plomb, qui est blanc; de là l'application de ce composé pour blanchir les tableaux dans lesquels le carbonate de plomb s'est changé graduellement en sulfure sous l'influence des émanations sulfureuses.

Le sulfure d'arsenic décompose également le bioxyde d'hydrogène en s'emparant de son oxygène.

Avec les sulfures de bismuth et de mercure, l'action est presque nulle.

Le bioxyde d'hydrogène ne donne naissance, par son contact avec les matières végétales, à aucun phénomène remarquable, si ce n'est d'enlever la couleur à celles qui sont colorées.

Avec les matières animales, on obtient des phénomènes dignes d'intérêt. La fibrine, l'albumine et la caséine sont trois substances très-analogues par leurs propriétés et presque identiques par leur composition; mais, tandis que les deux dernières sont sans action sur le bioxyde d'hydrogène, la fibrine le décompose au contraire avec rapidité. Ce caractere est important à noter pour le physiologiste.

On voit, par ce qui précède, que, dans la plupart des cas, les corps simples ou composés agissent sur le bioxyde d'hydrogène par le fait seul de leur présence, et sans qu'il soit possible d'expliquor la nature des forces qui se développent.

Digitized by Google

§ 81. Le bioxyde d'hydrogène se prépare au moyen du bioxyde de barium.

A cet effet, on introduit dans un verre entouré de glace, ou mieux, d'un mélange réfrigérant de l'eau pure à laquelle on ajoute environ la moitié de son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis on projette dans cette liqueur du bioxyde de barium réduit en poudre et délayé préalablement dans une petite quantité d'eau.

La moitié de l'oxygène du bioxyde alcalin s'unit à une portion de l'eau de la liqueur pour produire de l'eau oxygénée, tandis que le protoxyde de barium, réagissant sur l'acide chlorhydrique, forme de l'eau et du chlorure de barium qui reste en dissolution.

La réaction s'explique au moyen de la formule suivante :

$$BaO^2 + HO + HCl + Aq = HO^2 + BaCl + HO + Aq.$$

Si l'on verse dans cette nouvelle dissolution de l'acide sulfurique, il se forme du sulfate de baryte insoluble, et l'acide chlorhydrique se trouve régénéré,

$$SO^2, HO + BaCl = BaO, SO^3 + HCl.$$

En séparant le sulfate de baryte au moyen du filtre, et ajoutant à la liqueur claire une seconde dose de bioxyde de barium, on reproduira les phénomènes précédents en formant une nouvelle proportion d'eau oxygénée; on ne peut, par ce moyen, charger l'eau de plus de 35 à 40 fois son volume d'oxygène. Quand ce terme est atteint, il faut séparer du bioxyde d'hydrogène tout le chlorure de barium qui s'est formé; à cet effet, on verse dans la liqueur une dissolution de sulfate d'argent, il se produit de la sorte du sulfate de baryte et du chlorure d'argent insolubles tous deux, qu'on peut séparer par le filtre : il ne reste plus alors qu'une dissolution de bioxyde d'hydrogène dans l'eau pure.

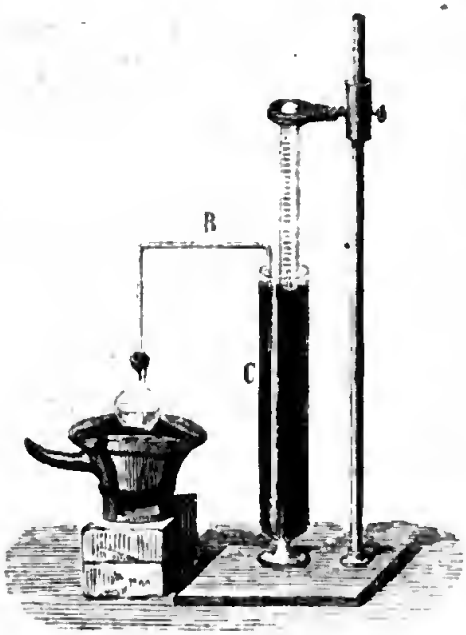
En plaçant ce mélange dans le vide à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique au maximum de concentration, l'eau se trouve peu à peu absorbée, et l'on obtient du bioxyde d'hydrogène parfaitement pur.

§ 82. Il est facile de déterminer la composition du bioxyde d'hydrogène, en décomposant par la chaleur un poids connu de ce corps ; il se dégage en effet de l'oxygène dont on peut facilement mesurer le volume, tandis qu'il reste pour résidu de l'eau pure :

on reconnaît ainsi que le bioxyde d'hydrogène renferme deux fois autant d'oxygène que l'eau.

A cet effet, on introduit dans un petit matras (*fig.* 30) un poids connu p de bioxyde d'hydrogène qu'on étend d'eau pour éviter une décomposition trop brusque, et l'on adapte à ce vase un tube recourbé R, disposé de telle sorte, que son extrémité s'élève au-dessus du mercure qui remplit l'éprouvette C. On place au-dessus une cloche graduée, et l'on enlève ou l'on ajoute du mercure jusqu'à ce que le niveau dans l'éprouvette coïncide avec celui du mercure de la cloche; on chauffe alors le bioxyde d'hydrogène, après avoir noté très-soigneusement le volume de l'air dans la cloche; la décomposition du bioxyde d'hydrogène est pour ainsi dire instantanée, on laisse alors l'appareil redescendre à la température ambiante qui, dans un temps aussi court, n'a pas varié non plus que la pression barométrique. Le volume du gaz dans la cloche a subi nécessairement une augmentation qu'on détermine facilement en l'abaissant ou la soulevant de manière à faire coïncider le niveau du mercure avec celui de l'éprouvette. On note l'excès du volume nouveau sur le volume ancien, et, par suite, en multipliant ce volume évalué en centimètres cubes par le poids du centimètre cube d'oxygène, on connaît le poids de l'oxygène dégagé. Soit π ce poids, $p - \pi$ est le poids de l'eau qui reste. Or on trouve que cette eau renferme précisément le poids π d'oxygène; donc l'eau oxygénée renferme deux fois plus d'oxygène que l'eau, et doit être représentée par la formule

Fig. 30.



$$HO^2.$$

CHAPITRE CINQUIÈME.

AZOTE. — AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Description des différents procédés employés pour la préparation de l'azote. — Propriétés de ce gaz.

Analyse qualitative de l'air atmosphérique. — L'atmosphère renferme de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, de l'acide sulfhydrique, de l'ammoniaque, un principe hydrocarboné, des corpuscules organiques. — Méthodes à l'aide desquelles on peut déterminer la proportion exacte de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau contenus dans l'atmosphère.

Théorie de la combustion. — Étude de la flamme.

AZOTE. Éq. = 14 ou 175.

§ 83. Le gaz azote ne fut signalé comme gaz distinct que vers l'année 1772. C'est à Rutterford qu'on en doit la découverte. Indiqué par divers observateurs longtemps avant cette époque, ce gaz fut confondu constamment avec l'acide carbonique, qui jouit ainsi que lui de la propriété d'éteindre les corps en combustion.

C'est le plus abondant des éléments de l'air atmosphérique, dont il forme environ les $\frac{4}{5}$ du volume; c'est pour cette raison qu'on l'extrait d'ordinaire de ce fluide.

Le procédé mis pour la première fois en usage par Rutterford consistait à placer dans une cloche remplie d'air un animal, et à l'y laisser séjourner jusqu'à ce qu'il fût complétement asphyxié. En agitant l'air de la cloche, après la mort de l'animal, avec une substance alcaline, un lait de chaux par exemple, on dépouille cette atmosphère de l'acide carbonique produit par sa respiration. On introduit alors un second animal, puis un troisième, en renouvelant ainsi l'expérience jusqu'à ce qu'un dernier, placé dans la cloche, y périsse presque à l'instant. Le gaz qui reste finalement, après l'absorption complète de l'acide carbonique, est de l'azote, encore mêlé d'une certaine quantité de gaz oxygène.

Cette méthode est longue, pénible et d'ailleurs ne donne jamais

un gaz pur. On y parvient facilement, au contraire, en remplaçant l'animal par une substance inorganique, douée d'une grande affinité pour l'oxygène ; la plupart des métaux pourraient servir à cet usage, un grand nombre de métalloïdes pareillement. Pendant longtemps on a donné la préférence au phosphore. On peut employer à cet égard la combustion lente ou la combustion vive.

La première méthode n'est applicable que dans le cas où l'on n'a besoin que d'une faible proportion d'azote. Il suffit à cet effet d'introduire un long bâton de phosphore dans une cloche remplie d'air, qui repose sur la cuve à eau. En prolongeant l'expérience jusqu'à ce que le phosphore cesse de luire dans l'obscurité, le gaz se trouve entièrement dépouillé d'oxygène, et l'on n'a pour résidu que de l'azote saturé de vapeur d'eau, dont on le débarrasse en le transvasant dans des flacons où l'on fait parvenir des fragments de chlorure de calcium, substance très-avide d'humidité.

Pour se procurer le gaz azote par la combustion vive du phosphore, on dispose à la surface de l'eau d'une cuve (*fig.* 31) un flotteur en liége au centre duquel on pratique une cavité destinée à recevoir une petite capsule de porcelaine, dans laquelle on introduit des fragments de phosphore auxquels on met le feu. Dès que le phosphore est enflammé, le système est recouvert d'une cloche de verre de plusieurs litres de capacité, que l'on enfonce de quelques centimètres dans l'eau. La combustion, une fois commencée, continue d'elle-même jusqu'à ce que l'atmosphère de la cloche soit presque entièrement dépouillée d'oxygène. L'acide phosphorique produit par la combinaison du phosphore avec ce gaz se dissout, à mesure qu'il se forme, dans l'eau de la cuve. La combustion étant terminée et la cloche refroidie, il faut débarrasser l'azote de quelques traces d'oxygène, de la vapeur de phosphore, de l'acide carbonique et de l'humidité qu'il renferme. On y parvient en y faisant séjourner, pendant quelques heures, des bâtons de phosphore qui servent à enlever l'oxygène ; on y fait passer quelques bulles de chlore, des-

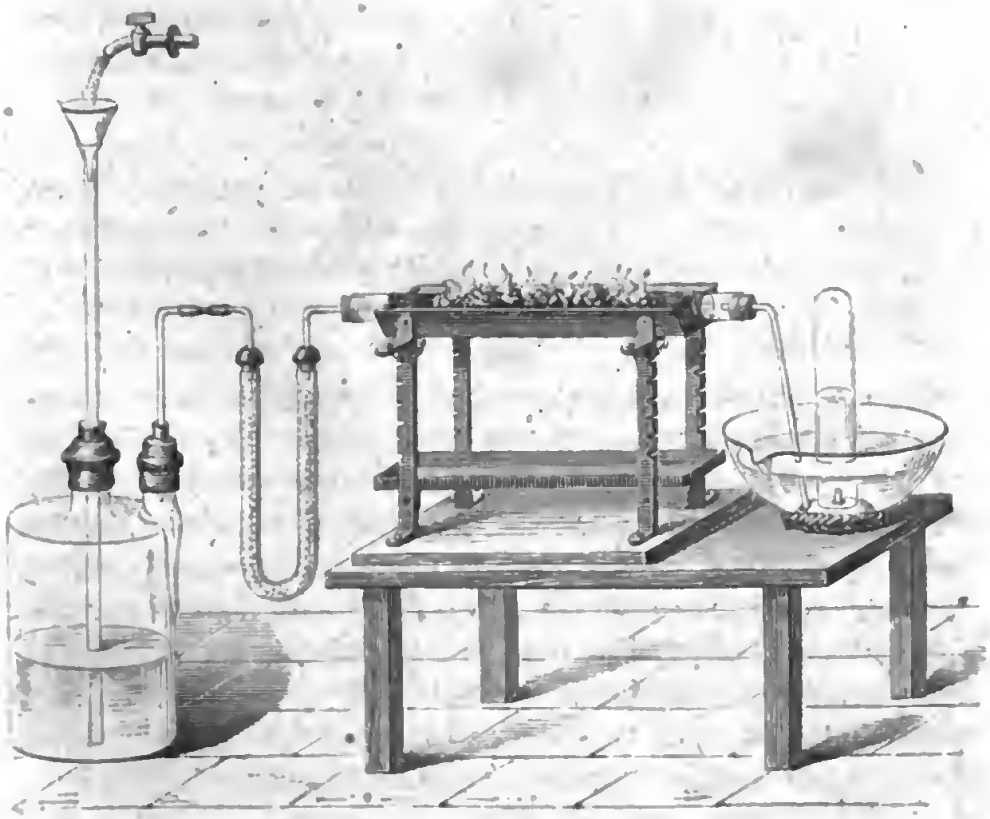
Fig 31.

tinées à faire disparaître la vapeur de phosphore; on agite ensuite le gaz avec une dissolution de potasse, qui le dépouille de l'excès de chlore et de l'acide carbonique; enfin, on le laisse pendant plusieurs heures en contact avec des fragments de chlorure de calcium fondu, pour le priver de son humidité. Ces manipulations sont, comme on le voit, fort longues et ne permettent jamais d'obtenir que des quantités très-limitées de gaz azote.

On peut se procurer ce gaz en proportion beaucoup plus considérable, en faisant arriver un courant d'air sec et dépouillé d'acide carbonique sur de la tournure de cuivre qu'on chauffe au rouge sombre : le métal absorbe l'oxygène, et l'azote devenu libre peut être facilement recueilli sur le mercure.

Pour faire cette expérience, on introduit la tournure de cuivre dans un tube de porcelaine ou de verre peu fusible, qu'on entoure de clinquant pour empêcher sa déformation. L'une des extrémités de ce tube (*fig.* 32) communique avec un appareil destiné à four-

Fig. 32



nir un courant d'air; à l'autre on adapte un tube recourbé, pu-

pre à recueillir les gaz. Pour dépouiller l'air de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau qu'il renferme, il suffit d'interposer, entre le tube qui contient le métal et l'appareil qui fournit le courant d'air, deux tubes en U : le premier, rempli de pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse, destinée à arrêter l'acide carbonique ; le second, renfermant de la ponce arrosée d'acide sulfurique concentré, qui retient toute la vapeur d'eau. Ce procédé fort simple, et dont on se rend parfaitement compte par l'inspection de la *fig.* 32, doit être employé de préférence à tous les autres, lorsqu'on veut se procurer de grandes quantités d'azote.

On peut également retirer l'azote de l'air d'une façon commode, en introduisant dans un flacon rempli de ce fluide une dissolution aqueuse d'ammoniaque et de la tournure de cuivre, maintenant le flacon bouché bien hermétiquement, et agitant de temps en temps ; l'oxygène de l'air se porte sur le cuivre et forme un composé qui s'unit à l'ammoniaque ; l'azote alors demeure libre.

§ 84. L'air n'est pas la seule substance qui puisse fournir de l'azote ; on peut préparer ce gaz au moyen de l'ammoniaque, composé d'azote et d'hydrogène, en se fondant sur l'énorme affinité que le chlore possède pour ce dernier gaz. En effet, si l'on fait arriver du chlore dans une dissolution aqueuse d'ammoniaque, une portion de ce composé sera détruite, il se formera du chlorhydrate d'ammoniaque, et de l'azote sera mis en liberté.

Cette réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

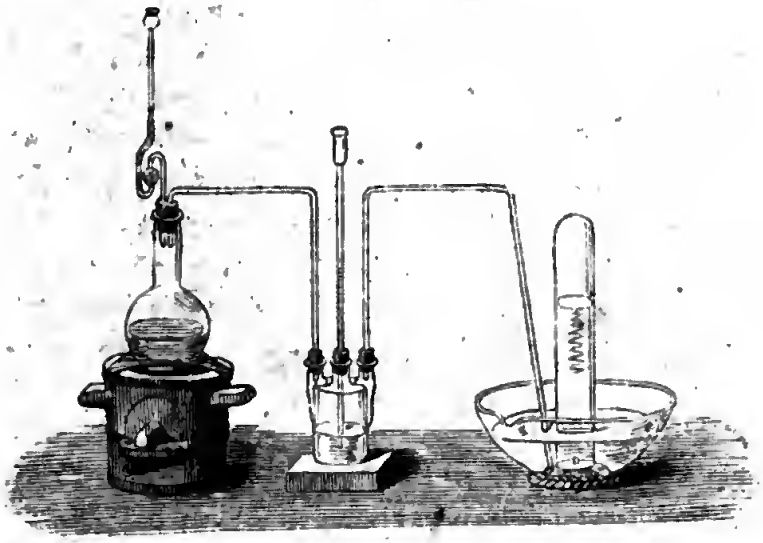
$$4\,AzH^3 + 3\,Cl = 3\,(ClH\,,\,AzH^3) + Az.$$

Cette opération s'exécute d'une manière très-simple, en faisant communiquer (*fig.* 33) un ballon, d'où se dégage du chlore, avec un flacon à deux tubulures, contenant une dissolution aqueuse d'ammoniaque, et à la seconde tubulure duquel on adapte un tube propre à recueillir les gaz. Chaque bulle de chlore détermine la mise en liberté d'une bulle d'azote, qu'on peut recueillir dans des éprouvettes ou des flacons remplis d'eau. Il faut avoir soin, lorsqu'on fait usage de ce mode de préparation, de maintenir l'ammoniaque en excès, afin d'éviter la formation du chlorure d'azote, composé très-instable et qui détone avec violence.

La distillation de l'azotite d'ammoniaque permet encore d'obtenir de l'azote parfaitement pur ; il suffit, en effet, de chauffer ce

sel très-modérément pour qu'il se dédouble en azote et en eau,

Fig. 33.



ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$AzO^3, AzH^3, HO = 4\,HO + 2\,Az.$$

§ 85. Quelle que soit la méthode qui ait servi à sa préparation, l'azote possède les propriétés suivantes. C'est un gaz incolore, inodore et insipide; il éteint subitement les corps en combustion, à la manière de l'hydrogène, mais il ne s'enflamme pas comme ce dernier. Il est complétement impropre à la respiration des animaux, c'est même ce qui lui a fait donner le nom qu'il porte. Il n'est ni acide, ni alcalin, et ne donne pas de précipité par l'eau de chaux, ce qui sert à le différencier du gaz acide carbonique, qui comme lui n'est pas combustible et éteint les corps en combustion.

La densité de ce gaz est représentée par le nombre 0,972.

Le poids de son équivalent, rapporté à l'hydrogène, est égal à 14.

Un litre d'azote pur et sec pèse 1gr,2577.

L'azote ne se dissout dans l'eau qu'en proportion très-faible. En effet, 1000 litres de ce liquide ne dissolvent que 25 litres d'azote.

Il s'unit difficilement à l'oxygène et forme avec ce gaz cinq combinaisons différentes toutes bien définies.

Il forme également avec l'hydrogène plusieurs combinaisons définies, dont une seule est bien connue, c'est l'ammoniaque.

L'azote forme des combinaisons avec presque tous les corps simples, mais la plupart ne peuvent s'obtenir que par des voies détournées, ce qui conduisit pendant longtemps les chimistes à regarder l'azote comme se distinguant de tous les autres gaz par ses propriétés négatives. Les expériences récentes de MM. Wöhler et H. Sainte-Claire Deville ont modifié complétement nos idées à l'égard de ce gaz, en démontrant que son affinité pour le titane, le bore et le silicium était au moins comparable à celle de l'oxygène pour ces corps.

L'azote se produit quelquefois en abondance dans certaines mines; on a cru fort longtemps que le gaz irrespirable qu'on y observait n'était autre que de l'acide carbonique. C'est M. Leblanc qui a constaté que ce gaz était de l'azote pur et qu'il provenait de l'oxydation à l'air des sulfures de fer et de cuivre, qui se rencontrent en plus ou moins grande abondance dans les parois des galeries.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

§ 86. L'air atmosphérique était considéré par les anciens comme un des quatre éléments de la nature, et ce n'est qu'aux travaux de Lavoisier et de Scheele, qu'on a dû la connaissance exacte de la composition de ce fluide. Néanmoins avant les travaux si remarquables de ces savants, l'attention des expérimentateurs s'était dirigée sur ce point; ainsi près d'un siècle et demi avant Lavoisier, Brun, pharmacien à Bergerac, avait constaté que de l'étain chauffé à l'air s'altérait en se recouvrant d'une poudre jaunâtre qui pour nous est de l'oxyde d'étain, et qu'en même temps cet étain augmentait de poids. Il ne donna d'abord aucune explication de ce fait : ce fut Jean Rey, médecin périgourdin, qui le premier s'efforça de l'expliquer; il pensait que l'air s'était mêlé à l'étain; que de même que de l'eau versée sur du sable imprègne ce dernier, l'air avait fait corps avec l'étain; il admettait en un mot que l'air s'était épaissi, avait pénétré la substance du métal en constituant avec elle un mélange proprement dit.

Lavoisier, par l'expérience si remarquable que nous rapporterons plus bas avec détails, démontra que le métal, au lieu de fixer l'air intégralement, comme l'avait admis Jean Rey, s'était simplement emparé d'un principe gazeux particulier qui y est contenu en

en isolant un autre doué de propriétés essentiellement différentes de celles de l'air, et qui; par son mélange avec celui qu'avait fixé le métal, constituait cet air lui-même.

L'air atmosphérique est le réceptacle de tous les gaz qui peuvent demeurer permanents à la surface de la terre et qui s'y trouvent simplement à l'état do mélange. Dire que l'on connaît la composition de l'air, cela est vrai, au point de vue général; mais dire qu'on la connaît d'une manière définitive, ce serait commettre une grave erreur.

L'air contient un certain nombre de principes que l'on peut facilement reconnaître, d'autres quo l'on connaît à peine, et sans doute le nombre de ceux qui nous ont échappé est plus considérable encore.

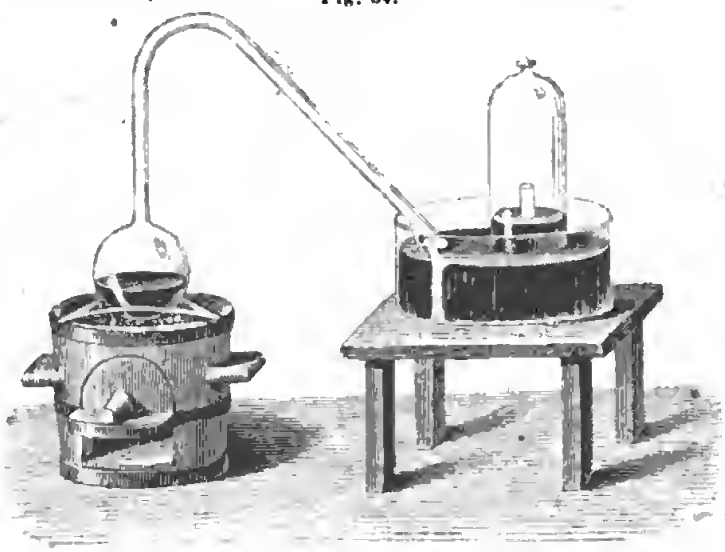
L'azote en fait la majeure partie, l'oxygène y existe en assez grande proportion, l'acide carbonique et la vapeur d'eau s'y rencontrent comparativement en quantités très-minimes; l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, ainsi qu'un carbure d'hydrogène, qui paraît être le gaz des marais, s'y trouvent en proportions bien plus faibles encore. On y a signalé, dans ces dernières années, l'existence de l'iode. On y constate, en outre, l'existence de corpuscules de nature organique, qui se condensent avec la vapeur d'eau sur des corps refroidis, et se décomposent rapidement à la température ordinaire en exhalant une odeur fétide.

On a soupçonné l'existence de l'oxyde de carbone dans l'air, mais sans pouvoir, jusqu'à présent, le démontrer d'une manière positive.

§ 87. De toutes les découvertes de la chimie moderne, celle de Lavoisier sur la composition do l'air constitue une théorie à laquelle son nom demeurera éternellement lié. Nous allons décrire sommairement le procédé qu'il mit en usage pour faire l'analyse qualitative de l'air. La méthode employée par ce chimiste repose sur la propriété dont jouit le mercure de s'oxyder à une température déterminée, puis de reprendre l'état métallique en abandonnant le gaz oxygène auquel il s'était uni, lorsqu'on dépasse cette température. L'expérience fut exécutée par Lavoisier dans un appareil qui porte le nom *d'enfer de Boyle*. Celui-ci consiste (*fig.* 34) en un matras, dont le col très-long était doublement recourbé, de façon que la branche ouverte pût parvenir jusqu'au sommet d'une cloche placée sur le mercure. Quatre onces de métal furent intro-

duites dans le matras, puis au moyen d'un siphon on enleva une

Fig. 34.



portion de l'air contenu dans la cloche, et l'on eut soin de noter la hauteur du mercure, la température et la pression.

Tout étant ainsi disposé, le mercure fut chauffé jusqu'à l'ébullition et maintenu à cette température pendant douze à quinze jours presque continuellement. Le premier jour, on n'observa rien de particulier ; le second, on vit nager à la surface du métal de petites parcelles rouges, qui pendant sept à huit jours augmentèrent en nombre et en volume, et dont, à partir de cette époque, la proportion ne parut pas augmenter sensiblement. On mit fin à l'expérience au bout de ce terme, et l'on trouva que l'air contenu dans l'appareil avait diminué de volume.

D'un autre côté, la substance rouge fut rassemblée, puis chauffée dans une cornue de verre très-petite, munie d'un récipient et d'un tube recourbé, propre à recueillir les gaz ; elle se décomposa d'une manière complète au rouge, et l'on obtint une quantité de gaz oxygène, représentant parfaitement la différence entre le volume primitif de l'air et celui que présentait le gaz lorsqu'on mit fin à l'expérience.

L'air avait cédé dans cette circonstance une quantité d'oxygène égale au cinquième environ de son volume. Le gaz restant, qui formait un peu plus des $\frac{4}{5}$ du volume de l'air employé, présentait toutes les propriétés de l'azote.

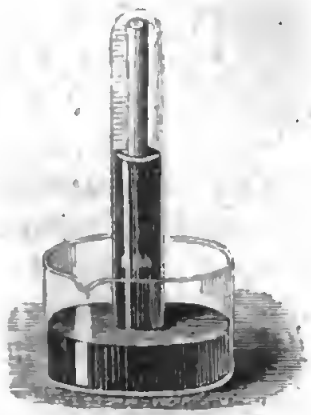
Digitized by Google

Néanmoins ce moyen, excellent pour reconnaître la nature des principes constituants de l'air, serait fort inexact pour en déterminer la proportion précise, l'affinité du mercure pour l'oxygène étant insuffisante pour en dépouiller complétement l'air sur lequel on opère.

Au moment où Lavoisier mettait hors de doute la véritable composition de l'air, par l'expérience mémorable que nous venons de retracer, Scheele constatait que les sulfures alcalins absorbent une partie de l'air en laissant un résidu considérable, ne jouissant plus de la propriété de faire vivre les animaux, ni de faire brûler les corps enflammés; il arrivait, en un mot, au même résultat que le chimiste français. Seulement, en mesurant avec le plus grand soin les gaz avant et après l'expérience, Scheele trouvait dans l'air une proportion d'oxygène beaucoup plus forte que celle qu'y avait reconnue Lavoisier, et, par suite, une moindre proportion d'azote.

Les deux méthodes sont toutes deux imparfaites : par le procédé de Lavoisier, le mercure ne pouvait aller absorber jusqu'aux dernières traces d'oxygène, délayées dans la masse considérable de l'azote. La méthode de Scheele péchait, au contraire, par le défaut inverse, le sulfure alcalin absorbant, outre l'oxygène, une quantité fort appréciable de l'azote qui l'entourait; mais Lavoisier isolait les deux gaz qui constituent l'air et pouvait ainsi vérifier la proportion de l'un et de l'autre; Scheele, au contraire, ne dosait l'oxygène que par différence. Sa méthode, quoique ingénieuse et simple, était donc de beaucoup inférieure à celle du chimiste français.

Fig. 35.



Le moyen suivant fournit des résultats bien préférables au point de vue de la précision.

§ 88. On place dans un tube, étroit et gradué (*fig.* 35), sur le mercure, 100 parties d'air en contact avec un bâton de phosphore assez long pour occuper toute la partie vide du tube. Il faut, en outre, que les parois de ce dernier soient humectées d'eau. Au moyen de ces précautions, l'acide phosphoreux qui se forme est rapidement dissous, l'air est partout en contact

avec une surface fraîche de phosphore, et l'absorption de l'oxygène se fait avec une grande facilité. L'expérience est terminée, lorsqu'en transportant l'appareil dans l'obscurité, le phosphore ne paraît plus lumineux. On enlève alors ce dernier corps et l'on mesure le résidu gazeux, après l'avoir agité pendant quelques instants pour déterminer la précipitation de la vapeur de phosphore. En été, cette expérience dure quelques minutes; si la température est basse, elle se prolonge davantage et n'est quelquefois terminée qu'au bout de trois à quatre heures. On obtient toujours, comme moyenne de plusieurs expériences, 79 parties comme résidu : il existait par suite, dans les 100 parties d'air soumises à l'analyse, 21 parties de gaz oxygène.

Comme on n'a pas toujours à sa disposition un bâton de phosphore moulé, comme l'exige le procédé ci-dessus, et que de plus l'expérience nécessite un temps assez long pour s'accomplir, on préfère souvent la combustion vive du phosphore. Celle-ci s'exécute au moyen d'une cloche courbe (*fig.* 36) soit sur l'eau, soit

Fig 36

sur le mercure. Après avoir introduit dans la cloche 100 parties d'air exactement mesurées, on fait arriver environ $\frac{1}{2}$ gramme de phosphore dans sa partie recourbée; on chauffe ce corps au moyen d'une lampe à alcool, d'abord doucement, à cause de la petite portion d'eau qui est restée dans la courbure du vase; puis vite et plus fortement après l'évaporation de cette dernière, afin que le phosphore prenne feu; on voit alors se manifester une au-

réole verdâtre. En continuant à chauffer, cette auréole s'éloigne graduellement du sommet de la cloche, parcourt tout l'espace occupé par l'air, et finit par arriver à la surface de l'eau, où elle semble s'éteindre; l'analyse est alors terminée. Il est facile de comprendre ce qui se passe dans cette expérience.

Nous avons dit plus haut qu'il fallait chauffer fortement dès que l'eau est vaporisée. En effet, si l'on négligeait cette précaution, le phosphore se vaporiserait à son tour sans prendre feu, la cloche se remplirait alors d'un mélange d'oxygène, d'azote et de vapeur de phosphore. La température s'élevant bientôt au point convenable pour la combustion de ce corps, il pourrait y avoir une détonation qui briserait la cloche et projetterait au loin le phosphore enflammé. Cet inconvénient n'est jamais à redouter en se conformant à la marche indiquée.

De même que dans le cas précédent, on trouve pour moyenne de plusieurs expériences :

Oxygène.....	21
Azote.....	79
Air.....	100

Gay-Lussac a de son côté fait connaître un procédé d'analyse basé sur la facile oxydation du cuivre en présence des acides; on introduit à cet effet une lame de ce métal préalablement mouillée d'acide sulfurique dans un tube gradué, puis on abandonne l'expérience à elle-même jusqu'à ce qu'on n'observe plus de diminution de volume. L'azote est dosé directement; l'oxygène l'est alors par la différence entre le volume primitif et le volume final.

§ 89. L'analyse de l'air atmosphérique au moyen de l'eudiomètre donne des résultats d'une grande précision, lorsqu'elle est faite avec tous les soins convenables. Supposons que l'on introduise dans l'eudiomètre de Volta, ou mieux dans l'eudiomètre à mercure, un volumo V d'air et un volume V′ de gaz hydrogène très-pur qu'on prépare au moment même de l'expérience et qu'on a soin d'employer en excès, on obtient, après avoir fait traverser le mélange par une étincelle électrique, un résidu dont nous représenterons le volume par V″.

Le volume du gaz existant dans l'eudiomètre avant la détonation

était représenté par

$$V + V'.$$

V″ représentant le résidu, il s'ensuit que le volume du gaz disparu sera exprimé par

$$V + V' - V'';$$

par suite, l'eau résultant, ainsi que nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, de l'union de 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'oxygène, le volume de ce dernier gaz sera représenté par

$$\frac{V + V' - V''}{3},$$

celui de l'azote sera nécessairement

$$V - \frac{(V + V' - V'')}{3}.$$

Afin de nous faire mieux comprendre, prenons un exemple numérique : introduisons dans l'eudiomètre 100 volumes d'hydrogène et 100 volumes d'air, et faisons traverser le mélange par une étincelle électrique; il y aura combinaison immédiate des deux gaz à l'état d'eau, tandis que le résidu gazeux sera composé de l'azote de l'air et de l'excès de l'hydrogène employé. Si nous notons alors le volume de gaz disparu, nous trouverons qu'il est de 63, car 137 seulement restent dans l'eudiomètre; mais la composition de l'eau nous est connue, et nous savons que ces 63 volumes sont formés de

Oxygène.....	21 volumes,
Hydrogène.....	42 volumes;

cette expérience nous conduit donc, ainsi que la combustion du phosphore, à ce résultat, que l'air renferme, sur 100 volumes,

Oxygène.....	21 volumes,
Azote.....	79 volumes.

Enfin M. Liebig, se fondant sur une propriété de l'acide pyrogallique, signalée depuis longtemps par M. Chevreul, a proposé d'analyser l'air au moyen de cette substance. La méthode imaginée par le chimiste allemand consiste à faire passer, à l'aide d'une

pipette courbe, 1 à 2 centimètres cubes d'une dissolution de potasse (densité, 1,4), dans une cloche graduée renfermant environ 20 centimètres cubes d'air préalablement desséché. On agite vivement, afin d'absorber les traces d'acide carbonique que contient le gaz, après quoi l'on introduit un volume égal d'une dissolution d'acide pyrogallique cristallisé dans 5 à 6 parties d'eau. A l'aide de quelques secousses on amène la liqueur en contact avec toutes les parties du gaz, et lorsque l'absorption est complète, on détermine le volume du résidu qui n'est autre chose que de l'azote pur. Cette méthode, d'une simplicité parfaite et d'une exécution facile, donne des résultats d'une exactitude aussi grande que ceux que fournit l'eudiomètre.

§ 90. Tous les procédés que nous venons de décrire ne permettent d'évaluer la proportion d'oxygène et d'azote contenus dans l'air qu'en volumes, et, par suite, ne donnent pas de résultats d'une exactitude comparable à ceux que pourrait fournir la pesée de ces deux éléments.

Guidé par cette pensée, M. Brunner, professeur de chimie à Berne, eut l'heureuse idée d'absorber l'oxygène atmosphérique à l'aide de corps susceptibles par leur augmentation de poids de faire apprécier la proportion de cet élément contenu dans une quantité déterminée d'air. Cette méthode, quoique fort ingénieuse, était insuffisante en ce que, tandis qu'elle permettait d'évaluer la proportion d'oxygène en poids, elle ne pouvait conduire relativement à l'azote qu'à une évaluation en volume.

Quelques années plus tard, MM. Dumas et Boussingault résolurent d'une manière complète cet important problème; nous allons décrire sommairement la méthode à l'aide de laquelle ces savants sont parvenus à faire l'analyse de l'air en pesant l'oxygène et l'azote qu'il renferme.

On prend un ballon B (*fig.* 37, *Pl. I*) d'une capacité de 15 à 20 litres, muni d'une armature métallique garnie à sa partie supérieure d'un robinet qui permet de faire le vide dans son intérieur. Le ballon ayant été purgé d'air, on le met en communication avec un tube de verre peu fusible T, rempli de cuivre métallique pur et très-poreux, tel que celui qu'on obtient en oxydant de la planure de ce métal à la surface, et la réduisant par de l'hydrogène sec; ce tube est en outre armé de robinets *r*, *r* qui permettent d'y faire

le vide comme dans le ballon. On détermine à l'avance le poids du tube plein de cuivre et purgé d'air ainsi que le poids du ballon vide.

On dispose en outre en avant du tube qui contient le cuivre métallique des tubes de Liebig, ainsi qu'une série de tubes en U, renfermant, les uns des fragments de ponce humectée d'acide sulfurique concentré, destiné à retenir l'humidité que contient l'air, et d'autres de la potasse caustique dont le but est d'arrêter la petite quantité d'acide carbonique que cet air renferme également.

Le cuivre étant chauffé jusqu'au rouge, on ouvre celui des robinets par où doit arriver l'air, qui se précipite aussitôt dans le tube où il cède à l'instant son oxygène au métal. Au bout de quelques minutes, on ouvre le second robinet ainsi que celui du ballon, qui fait fonction d'aspirateur, et l'azote s'y précipite peu à peu. Les deux robinets restant ouverts, l'air qui arrive petit à petit dans le ballon vide se dessèche d'abord et perd son acide carbonique, puis au contact du cuivre métallique lui abandonne son oxygène. C'est donc de l'azote pur que le ballon reçoit. Quand il en est plein ou à peu près, on ferme tous les robinets. On pèse ensuite le ballon plein d'azote; la différence entre cette pesée et la pesée primitive fait connaître le poids de l'azote qui y est contenu. Le tube qui contient le cuivre est pesé à son tour, on y fait ensuite le vide, et puis on le pèse de nouveau.

Soient P et P' les poids du ballon vide et du ballon plein d'azote; soient p, p' et p'' les poids du tube plein de cuivre et vide d'air, du même tube plein d'azote et renfermant l'oxygène fixé par le cuivre, et le poids du tube vide d'air et renfermant l'oxygène fixé par le métal : on aura

$$p' = p + O + Az,$$
$$p'' = p + O;$$

d'où

$$P' - P + p' - p'' = \text{poids de l'azote},$$
$$p'' - p = \text{poids de l'oxygène}.$$

A l'aide de cette méthode, MM. Dumas et Boussingault ont démontré qu'en moyenne l'air renferme en poids pour 100 parties :

Oxygène	23
Azote	77
	100

ce qui conduit, pour la composition de ce fluide en volumes, aux nombres

Oxygène	20,8
Azote	79,2
	100,0

résultat qu'on obtient en divisant les nombres 23 et 77, qui représentent les poids de l'oxygène et de l'azote contenus dans l'air, par les densités respectives de ces gaz.

§ 91. L'air contient, outre l'oxygène et l'azote, une petite quantité d'acide carbonique et de vapeur d'eau. On peut mettre en évidence la présence de cette dernière en exposant au milieu de l'atmosphère un corps solide dont la température est plus basse : on voit alors se déposer sur ses parois, soit de la rosée, soit du givre, qui proviennent de l'existence de la vapeur d'eau dans l'air. On constate la présence de l'acide carbonique en exposant au contact de l'atmosphère un vase renfermant une dissolution de chaux bien limpide : on voit bientôt se former à la surface une pellicule blanche qu'une autre remplace dès qu'on la brise et qu'on reconnaît facilement pour du carbonate de chaux.

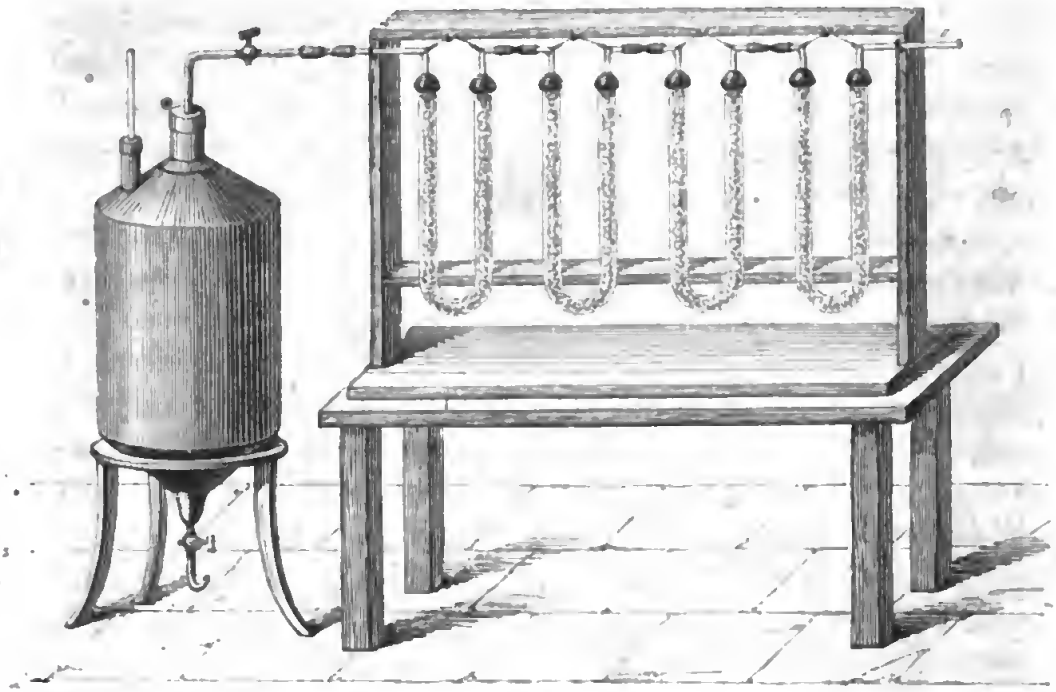
On peut déterminer la proportion de ces gaz à l'aide de différents appareils ; nous ne citerons ici que celui qu'on doit à M. Boussingault.

Cet appareil consiste en une série de tubes en U (*fig.* 38) et de tubes de Liebig, renfermant les uns de la ponce imbibée d'acide sulfurique, les autres de la potasse caustique. Ces tubes, qu'on relie l'un à l'autre au moyen de petits tubes de caoutchouc, communiquent avec un vase rempli d'eau dont le volume assez considérable est connu d'avance et auquel on donne le nom d'*aspirateur*. Lorsqu'on ouvre le robinet placé à la partie inférieure de ce vase, l'eau s'écoule et se trouve remplacée par de l'air qui s'y introduit après avoir traversé les tubes qui contiennent l'acide sulfurique et la potasse caustique.

Dans les deux tubes qui sont situés à la partie antérieure, l'air dépose son humidité, il se dépouille de son acide carbonique en traversant les deux tubes qui suivent. Mais comme le gaz qui arrive dans ces tubes est complétement sec et qu'il en ressort nécessairement saturé de vapeur aqueuse, on a soin de disposer à la

suite un tube rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique, qui sert à retenir cette petite quantité de vapeur. L'augmentation de poids

Fig. 38.



éprouvée par ces deux systèmes de tubes fait donc connaître la proportion de vapeur aqueuse et d'acide carbonique qui a traversé l'appareil.

Si nous représentons par V le volume de l'air qui remplit l'aspirateur, par t la température ambiante, et par f la tension maxima de la vapeur aqueuse à cette température, le poids P de cet air nous sera donné par l'équation

$$P = V \times 1,2937 \times \frac{1}{1 + 0,00366\,t} \times \frac{H - f}{0,760}.$$

Si π et φ représentent les poids de vapeur aqueuse et d'acide carbonique déduits des pesées précédentes, on pourra conclure, à l'aide de deux proportions fort simples, les poids d'acide carbonique et de vapeur d'eau contenus dans un poids déterminé d'air atmosphérique, dans 100 parties par exemple, et, par suite, les volumes de ces gaz renfermés dans un volume donné de ce fluide.

On aura

$$P+\pi+\varphi : \pi :: 100 : x, \quad x = \text{poids de la vapeur aqueuse},$$
$$P+\pi+\varphi : \varphi :: 100 : y, \quad y = \text{poids de l'acide carbonique}.$$

L'acide carbonique existe toujours dans l'air, mais en proportions très-variables; dans les lieux habités, elle est toujours plus considérable que dans la campagne. Th. de Saussure d'abord et MM. Boussingault et Lewy plus tard ont mis ce résultat hors de doute : d'après les observations de ces deux chimistes, en effet, l'air contient en moyenne à Paris, sur 10,000 volumes, 3,19 d'acide carbonique, tandis qu'à Montmorency ils n'en ont trouvé que 2,98.

L'acide carbonique augmente pendant la nuit, et quelques heures après le lever du soleil cette quantité décroît notablement par la décomposition qu'éprouve cet acide sous l'influence des parties vertes des plantes.

S'il pleut, la proportion d'acide carbonique baissera, parce que ce gaz, soluble dans l'eau, est dissous par la pluie et entraîné dans le sol; enfin la gelée paraît accroître la quantité de cet acide dans l'atmosphère.

En résumé, si l'on prend une moyenne entre les résultats des diverses analyses exécutées dans le but de déterminer la proportion de cette substance dans l'air, on trouve que celle-ci varie entre 4 et 6 dix-millièmes.

§ 92. Il existe encore dans l'air un principe contenant du carbone; Th. de Saussure le démontra le premier en mettant dans un eudiomètre de l'air privé d'acide carbonique, et en montrant qu'après l'avoir mêlé à de l'hydrogène, il se formait, outre de la vapeur aqueuse, un gaz renfermant de l'acide carbonique puisqu'il troublait abondamment l'eau de chaux, et qu'avant la combustion cette dernière restait tout à fait inaltérée.

M. Boussingault reprit ces recherches, et montra que l'air contenait également une substance hydrogénée; il fit, à cet effet, passer un courant d'air débarrassé d'eau et d'acide carbonique sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et reconnut qu'il y avait formation d'eau et d'acide carbonique : les rapports existant entre les quantités d'hydrogène et de charbon sont tels, qu'il y a lieu de penser que ce corps renfermant du carbone et de l'hydrogène est le gaz des ma-

rais C^2H^4, substance se produisant, comme on le sait, à la surface du sol en grande abondance par suite de la décomposition spontanée des matières organiques, mais rien ne prouve la vérité de cette assertion; d'autres chimistes pensent que ce charbon et cet hydrogène, dont l'expérience précédente a révélé l'existence dans l'air, tiennent à la présence dans ce fluide de certaines substances de nature inconnue qu'on désigne sous le nom de *miasmes*, qui se développent dans la putréfaction des matières animales, et constituent une cause permanente d'insalubrité dans certaines contrées, telles que la Toscane, les marais Pontins, etc. Ces matières paraissent solubles dans l'eau; car si l'on abandonne au milieu de l'air ainsi vicié un vase refroidi, ses parois se recouvriront bientôt d'une rosée qui se putréfiera très-rapidement, annonçant par là qu'elle contient des matières organiques susceptibles de se décomposer sous les plus légères influences.

§ 93. La constance que l'on observe dans la composition de l'air a conduit quelques chimistes à le considérer non comme un mélange, mais comme une combinaison définie d'oxygène et d'azote. Nous allons apporter des preuves qui démontrent l'inadmissibilité de cette hypothèse.

L'expérience apprend que toutes les fois que deux gaz se combinent, c'est toujours dans des rapports fort simples en volumes; or les nombreuses analyses exécutées par tant d'expérimentateurs habiles sont si concordantes, et les méthodes employées si délicates, qu'on ne saurait attribuer les différences entre les nombres obtenus et ceux qu'on admet dans l'hypothèse d'une combinaison définie à des erreurs d'expériences.

D'une autre part, lorsqu'on mêle de l'oxygène et de l'azote bien purs dans les proportions qui constituent l'air, on produit un fluide qui jouit de toutes les propriétés de l'air ordinaire, sans qu'on observe le moindre dégagement de chaleur ou d'électricité, phénomènes qui accompagnent toujours les combinaisons chimiques. Mais de toutes les preuves qui servent à démontrer que l'air est un simple mélange, la plus convaincante est, sans contredit, celle qui se rapporte à la manière dont ce fluide se comporte avec l'eau.

Nous avons vu plus haut, § 66, que lorsqu'on soumet à l'ébullition de l'eau qui a séjourné au contact de l'atmosphère, il se dégage un gaz dans lequel l'oxygène et l'azote n'existent pas dans les

mêmes proportions que dans l'air, ce qui ne saurait être si l'air était une combinaison définie. Si ce fluide n'est, en réalité, qu'un mélange, comme les divers principes qui le constituent n'ont pas la même solubilité, le gaz dissous doit présenter en effet une constitution différente de celle de l'air atmosphérique. Le calcul va nous permettre de déterminer les proportions des gaz oxygène et azote dissous dans l'eau, et nous pourrons nous convaincre qu'elles diffèrent peu de celles que fournit l'expérience.

Les coefficients de solubilité de l'oxygène et de l'azote étant représentés par

$$\frac{25}{1000} \text{ pour l'azote} \qquad \text{et} \qquad \frac{46}{1000} \text{ pour l'oxygène,}$$

ces gaz purs étant mis en rapport avec l'eau sous la pression de $0^m,76$, il en résulte que, tels qu'ils existent dans l'atmosphère, ils devront se dissoudre dans l'eau dans les rapports de

$$\frac{20,8}{100} \times \frac{46}{1000} \text{ d'oxygène,}$$

$$\frac{79,2}{100} \times \frac{25}{1000} \text{ d'azote.}$$

En effectuant le calcul, on trouve

Oxygène.....	0,0092
Azote.....	0,0200
	0,0292

nombres qui sont entre eux comme

31,5
68,5
100,0

qui diffèrent très-peu de

Oxygène.....	32
Azote.....	68
	100

que fournit l'analyse directe du mélange retiré de l'eau.

§ 94. Si l'atmosphère normale présente une composition con-

stante, ainsi que le constatent les expériences que nous venons de rapporter, il n'en est pas de même de l'air contenu dans des espaces limités, où des hommes ou des animaux se trouvent rassemblés. Lavoisier avait déjà reconnu que lorsqu'un grand nombre d'individus ont séjourné dans une enceinte fermée pendant un temps assez long, l'atmosphère de cette enceinte se trouve viciée par suite de la disparition d'une certaine quantité de l'oxygène qu'elle renferme et par la production d'une certaine proportion d'acide carbonique. Les expériences exécutées postérieurement par Seguin ne firent que confirmer les conclusions de Lavoisier.

Au nombre des causes qui font varier la composition de ces atmosphères restreintes et qui déterminent par suite leur insalubrité, nous devons citer la combustion des différentes substances employées pour le chauffage et l'éclairage, ainsi que la respiration et la transpiration des êtres qui vivent dans ces milieux.

Dans la production de ces différents phénomènes, l'oxygène se portant sur le carbone et l'hydrogène des matières organiques dont il opère la combustion, les transforme en acide carbonique et vapeur aqueuse, de telle sorte que si l'air ne peut se renouveler d'une manière normale, l'atmosphère deviendra nécessairement bientôt impropre à l'accomplissement de la respiration. Il est donc alors de toute nécessité d'établir, soit dans les habitations ordinaires, les étables, les écuries et même simplement dans les diverses localités où des hommes doivent momentanément se réunir, une ventilation suffisante pour éliminer, à mesure de leur production, toutes les substances délétères qui rendraient bientôt la respiration pénible, et qui, par une accumulation plus grande, finiraient par rendre l'atmosphere entièrement irrespirable. MM. Peclet et Leblanc ont publié, sur la question de l'air renfermé dans des espaces limités, ainsi que sur les conditions de ventilation qui tendent à les assainir, des travaux importants dont une analyse, même sommaire, sortirait du cadre de cet ouvrage. Nous ne saurions néanmoins abandonner ce sujet sans dire quelques mots des expériences fort curieuses de M. Leblanc, relativement aux phénomènes d'asphyxie qu'on observe si fréquemment lorsqu'on brûle du charbon dans des espaces limités.

Il résulte du travail fort intéressant publié par ce chimiste que les hommes et les animaux peuvent encore vivre dans une atmo-

sphère qui renferme 5 à 6 pour 100 d'acide carbonique résultant de la combustion ou de la respiration, alors qu'avec de telles proportions la flamme d'une bougie s'éteint; mais les êtres qui sont placés dans une pareille enceinte éprouvent un malaise profond et ne sauraient y séjourner longtemps sans qu'il en résultât pour eux de graves accidents.

Il a constaté de plus qu'un chien peut vivre quelques instants dans une atmosphère renfermant jusqu'à 30 pour 100 d'acide carbonique pur et 70 pour 100 d'air, c'est-à-dire environ 16 pour 100 d'oxygène, tandis qu'il périt instantanément dans une enceinte qui renferme de 1 à 1 ½ d'oxyde de carbone. Une atmosphère dans laquelle l'acide carbonique entre en proportion égale à celle que contient l'air expiré par nos poumons est déjà nuisible; l'expérience démontre même qu'au-dessous de cette limite la respiration ne s'effectue plus d'une manière normale. On ne comprendrait pas dès lors comment en brûlant du charbon dans un espace fermé l'atmosphère deviendrait subitement mortelle pour un chien alors qu'elle ne renferme que 3 à 4 pour 100 d'acide carbonique et lorsqu'une bougie peut encore y brûler, si les expériences de M. Leblanc ne démontraient de la manière la plus évidente qu'il faut dans ce cas rapporter la mort à la production d'une très-faible proportion d'oxyde de carbone et non à la disparition d'oxygène.

On conçoit d'après cela que la même quantité de charbon brûlé dans une enceinte fermée pourra fournir des résultats très-variables relativement à l'action plus ou moins délétère de l'atmosphère ainsi produite, suivant le degré de combustibilité plus ou moins grand du charbon et suivant les proportions relatives d'air et de combustible qui se trouvent en contact dans un temps donné. Mais ce qui résulte nécessairement des observations précédentes, c'est qu'il faut éviter avec le plus grand soin de laisser arriver dans un espace limité les produits d'un foyer qui pourraient constituer une atmosphère nuisible.

§ 95. La composition de l'air étant connue, le rôle qu'il joue dans l'économie de la nature étant établi, je ne terminerai pas ce chapitre sans vous exposer d'une manière sommaire la théorie de la combustion et sans faire une étude de la flamme.

J.-F. Stahl, l'un des plus grands esprits du XVIIe siècle, considérait la combustion comme résultant de la séparation d'un prin-

cipe, auquel il donnait le nom de *phlogistique*, d'avec une base à laquelle il était intimement uni. Le phlogistique constituait dans ses idées un solide excessivement divisé, dont les molécules très-ténues, sans être élastiques, n'étaient ni lumineuses, ni chaudes, tant à l'état de repos et de liberté qu'à l'état de combinaison. Venaient-elles, dans ce dernier cas, à être choquées par l'air, elles devenaient libres, et, suivant l'intensité du mouvement que leur avait imprimé ce fluide, elles affectaient nos organes, soit comme feu, soit simplement comme chaleur obscure.

Les combustibles étant dans l'opinion de Stahl des composés de corps de nature très-diverse et de phlogistique, la combustion se bornait dès lors à la réduction de ces composés en corps particuliers et en phlogistique. C'était donc à une décomposition que Stahl rapportait la combustion, rapprochant ainsi ce phénomène de ceux que nous désignons sous le nom de fermentation.

Les chimistes qui suivirent Stahl firent du phlogistique un principe vague, susceptible de s'adapter aux diverses applications dans lesquelles chacun d'eux s'efforça de les faire entrer. De là l'existence d'une foule d'êtres indéfinis qui n'eurent d'autre caractère commun que d'être insaisissables.

Bayen ayant reconnu que la distillation du *précipité per se* réduisait ce produit en mercure métallique et en un gaz dont la somme forme le poids de la matière mise en expérience, en conclut que la chaux de mercure, comme le pensait Stahl, loin d'être du mercure privé de phlogistique, devait être considérée comme du mercure auquel s'était ajouté cet être particulier.

Mais ce fut à Lavoisier qu'était réservée la gloire de reconnaître par une analyse attentive et minutieuse du phénomène la véritable nature de la combustion. Il put se convaincre que ce phénomène, loin d'être dû à une décomposition, résultait de la combinaison de deux corps, phénomène qu'accompagne, suivant sa rapidité plus ou moins grande, un dégagement de chaleur, de lumière. Reprenant l'observation de l'augmentation de poids des métaux dans l'acte de la calcination, Lavoisier démontra de la manière la plus nette que ce n'était pas à la perte du phlogistique qu'il fallait l'attribuer, mais bien à la fixation d'un des principes de l'air par le corps combustible avec lequel il entrait en combinaison.

L'expérience mémorable que nous avons rapportée plus haut

(§ 87), par laquelle il établit tout à la fois la composition qualitative et quantitative de l'air en chauffant du mercure dans un espace limité de ce fluide, et la révivification de l'oxygène et du métal par la distillation de la chaux mercurielle établirent le véritable rôle que joue l'air dans la combustion. Combustion et fixation d'oxygène exprimèrent dès lors un fait identique.

Néanmoins il faut bien se garder de confondre, ainsi qu'on le fait dans le langage ordinaire, la combustion avec les phénomènes qui l'accompagnent, tels que le dégagement de chaleur et de lumière. C'est ainsi que le charbon peut manifester une incandescence des plus vives sans entrer en combinaison lorsqu'on fait passer un courant voltaïque très-énergique à travers deux cônes de cette substance disposés dans le vide. Les phénomènes de chaleur et de lumière que nous observons si fréquemment ne doivent donc pas être toujours rapportés à une combinaison, et il est nécessaire d'établir une distinction bien nette entre l'incandescence et la combustion.

La combinaison s'opère-t-elle rapidement, entraînant avec elle une production de chaleur et de lumière, elle porte le nom de *combustion;* on lui donne le nom d'*oxydation* toutes les fois qu'elle se produit avec lenteur sans accompagnement de phénomènes calorifiques et lumineux : tel est le cas de la formation de la rouille, de la transformation de l'alcool en vinaigre, etc.

A l'époque où Lavoisier établit la théorie de la combustion, on croyait que l'oxygène était le seul corps capable de développer par son union avec les autres de la chaleur et de la lumière, ce qui lo fit considérer comme le comburant par excellence. On a démontré depuis que beaucoup d'autres corps peuvent jouer un rôle parfaitement analogue et que la combustion, telle que l'envisageait Lavoisier, n'est qu'un cas particulier des phénomènes qui accompagnent la combinaison toutes les fois que les corps qui sont sollicités à s'unir sont doués d'affinités énergiques. C'est ainsi que l'antimoine et l'arsenic brûlent avec éclat lorsqu'on projette leur poussière dans un flacon de chlore sec à la température ordinaire ; nous avons vu pareillement le cuivre s'unir au soufre en manifestant une vive incandescence lorsqu'on les chauffe à une température à peine supérieure à celle de la fusion de ce dernier.

Le chlore, le brome, le soufre, etc., jouent donc à l'égard des

corps placés plus bas sur l'échelle, le rôle de comburants à la manière de l'oxygène. Ces derniers se conduisant envers les premiers comme de véritables combustibles, on a donné par extension ce nom aux substances qui se comportent ainsi que le font les corps qu'on désigne de cette façon dans le langage vulgaire, et qui sont susceptibles en s'unissant à l'oxygène de développer de la chaleur et de la lumière.

La respiration des animaux nous présente des résultats analogues à ceux de la combustion des matières organiques. Il suffit, pour s'en convaincre, de faire l'analyse des produits formés dans les deux cas. De l'air est-il introduit sous la grille d'un fourneau, son oxygène se porte sur la matière organique (bois, coke, houille, tourbe, etc.) pour donner naissance à de l'acide carbonique et à de la vapeur d'eau qui sont expulsés par la cheminée qui termine l'appareil, entraînant avec eux l'azote qui n'a pris aucune part à l'accomplissement du phénomène.

Il en est de même de l'air inspiré par un animal : ce gaz, en arrivant dans les poumons, trouve des matières organiques qu'il brûle en produisant de l'acide carbonique et de la vapeur aqueuse qui sont exhalés par l'animal en même temps qu'il y a production de chaleur. Et de même qu'il faut donner au fourneau les meilleures dispositions possibles pour que les combustibles qui servent à l'alimenter y brûlent de la manière la plus complète, de même pour que la respiration puisse s'effectuer normalement, il est nécessaire de placer l'animal dans les conditions les plus favorables à l'accomplissement de cet acte.

§ 96. Chauffe-t-on au contact de l'air un combustible solide, incapable de fondre ou de se gazéifier, du charbon par exemple, celui ci développe bientôt, par son union avec l'oxygène atmosphérique, de la chaleur et de la lumière, et celle-ci devient des plus éclatantes si l'on remplace l'air par de l'oxygène pur.

Nous avons vu d'autre part (§ 48) qu'un jet d'hydrogène auquel on met le feu donne naissance à de l'eau parfaitement pure, et que cette combustion, accompagnée d'une chaleur des plus intenses, ne produisait au contraire qu'une lumière des plus faibles.

La propriété d'éclairer, celle de développer de la chaleur, ne tiennent donc pas à la même cause, et l'étude de la flamme va nous rendre compte de ces différences.

Si nous examinons attentivement une flamme quelconque, nous pourrons facilement nous convaincre que c'est le jet lumineux produit par la combustion d'un gaz. Une bougie brûle-t-elle, la matière solide qui la constitue fond, et se vaporise ou se décompose en produisant des gaz qui, s'unissant à l'oxygène de l'air, développent tout à la fois de la chaleur et de la lumière et constituent une flamme.

Quel aspect nous présente la flamme, celle de la bougie par exemple? Elle est, en général, formée de deux cônes opposés base à base; le cône d'en bas est plus sombre, sauf le léger bord qui l'entoure occupé par les gaz qui se dégagent le long de la mèche.

Tout autour de la partie obscure intérieure en est une autre beaucoup plus éclairante, constituant la majeure partie du cône supérieur; au delà de cette couche enfin est une zone peu visible et se confondant presque avec l'air. Dans la couche lumineuse et brillante s'opère la combustion des gaz renfermés dans la partie centrale, là l'hydrogène et le carbone se dissocient pour s'unir à l'oxygène, en donnant naissance, le premier à de l'eau, le second à de l'oxyde de carbone et à de l'acide carbonique; mais ce second élément, le carbone, ne s'unit pas intégralement à l'oxygène atmosphérique : une portion de ce corps échappant à la combustion se dépose dans la flamme sous forme de poussière impalpable, et c'est précisément ce solide divisé qui, fortement échauffé, lui donne son éclat.

Promenons, en effet, un corps froid, une soucoupe de porcelaine dans cette partie de la flamme. Le dépôt de charbon qui recouvrira bientôt sa surface, la formation de l'eau, qu'on peut recueillir au-dessus de la flamme, vérifieront notre assertion de la manière la plus complète.

Puisque l'hydrogène et le charbon dominent, puisque l'oxygène fait défaut, c'est là que nous devrons placer les corps que nous voulons réduire et non oxyder; de là le nom de flamme *réduisante* qu'on donne à cette partie de la flamme.

Dans la partie externe et peu éclairante, l'oxygène afflue et se trouve en grand excès. C'est dans cette partie de la flamme, que nous désignons sous le nom de flamme *oxydante*, que nous placerons le corps dont nous voulons déterminer la combustion. C'est là que la température atteint son maximum.

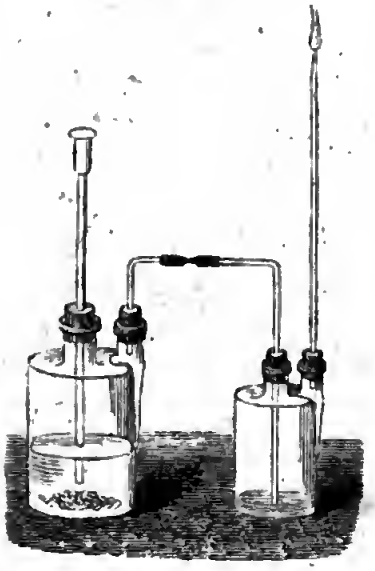
En résumé, nous voyons que la flamme de l'hydrogène pur est faiblement éclairante, que celle de la bougie l'est davantage; mais qu'il faut distinguer dans cette dernière la zone où le charbon domine et qui est très-brillante, et l'enveloppe externe de la flamme qui renferme de l'oxygène en excès et se trouve fort peu lumineuse.

D'autre part, quand l'hydrogène brûle, le produit de la combustion est un gaz, de la vapeur d'eau; dans la partie externe de la flamme, c'est encore un gaz qui prédomine, l'oxygène : aussi dans ces deux cas la flamme est-elle dépourvue d'éclat.

Passons-nous enfin à la partie brillante, nous trouvons qu'il y a dans son intérieur un corps solide, du charbon porté au rouge.

Avant de conclure de ces faits qu'un corps solide donne à la flamme des propriétés éclairantes, cherchons à reproduire ce phénomène sous d'autres formes. Dirigeons, en effet, un jet de gaz hydrogène sur un anneau de fil de platine : aussitôt la lumière va devenir des plus vives et l'éclat de cette flamme est tel alors, qu'on peut l'utiliser avantageusement pour l'éclairage. Des villes entières, celle de Passy notamment, sont éclairées par ce procédé.

Fig. 39



Qu'on dirige un jet de gaz hydrogène à travers une couche très-faible d'un carbure d'hydrogène volatil (*fig.* 39), la benzine par exemple, et qu'on enflamme le jet, la flamme, qui serait à peine visible si c'était de l'hydrogène pur, brûle alors avec l'éclat du gaz de la houille.

§ 97. Les corps solides, liquides et gazeux sont susceptibles de devenir incandescents; mais les corps solides sont lumineux à une température bien plus basse que les gaz : celle-ci n'a pas besoin de dépasser en effet 500 ou 600 degrés, tandis que les gaz, au contraire, exigent, pour être portés au rouge, une température notablement plus élevée. Ainsi, qu'on sorte d'un brasier une brique bien rouge, l'air ne forme pas autour d'elle une auréole lumineuse; qu'on chasse avec lenteur un courant d'air à travers un long tube de porcelaine chauffé au blanc,

Google

l'air en sortira, même au milieu des ténèbres, tout à fait obscur : mais si l'on vient alors à projeter dans ce courant des particules solides très-divisées, elles deviendront instantanément incandescentes.

Cette sorte de zone lumineuse présente-t-elle toujours une couleur blanche ou jaune ainsi que celle de la flamme du gaz ou d'une bougie? non évidemment, et suivant la nature chimique des substances solides qu'on projette dans une flamme, celle-ci prend des couleurs diverses.

Les sels de lithine la colorent en rouge, de même que les sels de strontiane; les sels de baryte, l'acide borique, un grand nombre de composés chlorés lui donnent une teinte verte et livide; la lumière sera bleue dans le cas d'un sel de cuivre; la flamme due à la soude est jaune et celle de la potasse d'un beau violet.

Fig 40

Ces diverses expériences peuvent se réaliser de la façon la plus simple dans le jet d'hydrogène qu'on enflamme à l'extrémité de la lampe philosophique, et en y plongeant le bout d'un fil de platine qu'on a eu soin de tremper préalablement dans la dissolution d'un des sels précédents.

On y parvient aussi très-facilement au moyen d'un petit appareil nommé *chalumeau*. Celui-ci se compose (*fig.* 40) d'un tube en laiton, élargi et recourbé en A à angle droit, et terminé en C par un petit ajutage en platine qui plonge dans la flamme; l'extrémité B est en ivoire, on la place entre les lèvres et l'on y insuffle de l'air qu'on renouvelle dans la bouche, par le jeu des muscles des joues et par son introduction dans les fosses nasales; on évite ainsi beaucoup de fatigue, et l'on ne chasse pas dans l'appareil l'air des poumons, qui renferme une forte proportion d'acide carbonique.

Ce petit instrument très-simple est fort utile au minéralogiste et au chimiste. Il suffit d'un petit nombre de réactifs pour découvrir à son aide tous les corps de la nature, quand on sait bien

utiliser les réactions très-différentes de la flamme réduisante et de la flamme oxydante.

§ 98. Chacun sait les dangers que courent dans les mines les ouvriers qui travaillent à l'extraction de la houille : on a cherché depuis longtemps à les mettre à l'abri de ces périls, et Davy le premier a résolu la question de la façon la plus heureuse et la plus complète. Je vais essayer de vous faire comprendre en quelques mots le principe de la belle application du chimiste anglais.

Réalisons d'abord quelques expériences très-simples. Si l'on adaptait au col d'une vessie, remplie de mélange détonant, un tube en verre et qu'on enflammât le gaz à l'orifice, il pourrait arriver que la flamme se communiquât à l'intérieur, et l'opérateur courrait de très-grands dangers; si le tube était en verre, mais fort long, on aurait bien des chances pour que la flamme ne rétrogradât pas; mais vient-on à remplacer ce dernier par un tube en laiton très-étroit et assez long, à coup sûr le feu ne prendra pas dans le mélange, surtout si dans le tube on a disposé quelques toiles métalliques.

Enfin dirigeons un jet de gaz enflammé sur une toile métallique à mailles très-serrées, en ayant soin que la flamme ne puisse porter au rouge les fils du métal : ils refroidiront assez le gaz pour qu'il ne puisse brûler de l'autre côté de la toile.

Ces résultats une fois constatés, que fit Davy? Il ceignit une lampe à huile ordinaire d'une enveloppe cylindrique formée par une toile métallique : la combustion s'y fit comme auparavant; il la plongea dans le gaz hydrocarburé des houillères, et il constata d'abord que ce gaz, pénétrant dans la lampe, se mêlait à l'air qu'elle contenait et produisait une faible détonation; puis, que la lampe s'éteignait faute d'air : tel est le principe bien simple sur lequel repose la construction de la lampe de sûreté, qui rend actuellement de si grands services.

Il n'y a là qu'un inconvénient, c'est que l'ouvrier, privé de lumière, se perdrait infailliblement au fond de ces galeries souterraines, s'il n'y eût remédié tout aussitôt en se basant sur un fait bien connu, et qu'on met en évidence par l'expérience de la lampe sans flamme.

Le platine chauffé au rouge dans la flamme d'une lampe à alcool continue à y brûler quand on a éteint la flamme. Il n'y a pour

mettre en évidence cette propriété du platine, qu'à contourner en spirale un fil de ce métal et le fixer sur la mèche d'une lampe à alcool; souffle-t-on cette dernière, le métal reste incandescent comme durant la combustion de l'alcool : malheureusement ce fil de platine, dont la surface reste parfaitement nette dans le cas de la lampe à alcool, se recouvre de noir de fumée, si l'on emploie la lampe à huile des mineurs, et bientôt il ne fonctionne plus, de sorte qu'on a renoncé complétement à son emploi. Nous reviendrons du reste sur ce sujet lorsque nous nous occuperons de l'étude de l'hydrogène protocarboné que le mineur dégage de la houille en la brisant avec le pic.

CHAPITRE SIXIÈME.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

Examen des différents composés formés par l'azote et l'oxygène. — Protoxyde d'azote. — Bioxyde d'azote. — Acide azoteux. — Acide hypoazotique. — Acide azotique, anhydre et hydraté.

§ 99. L'azote forme avec l'oxygène cinq combinaisons définies renfermant pour la même proportion d'azote des quantités d'oxygène qui sont entre elles comme la série des nombres naturels 1, 2, 3, 4, 5. Leur composition est par conséquent exprimée par les formules suivantes :

Le protoxyde d'azote.....	AzO,
Le bioxyde.....	AzO^2,
L'acide azoteux.....	AzO^3,
L'acide hypoazotique.....	AzO^4,
L'acide azotique.....	AzO^5.

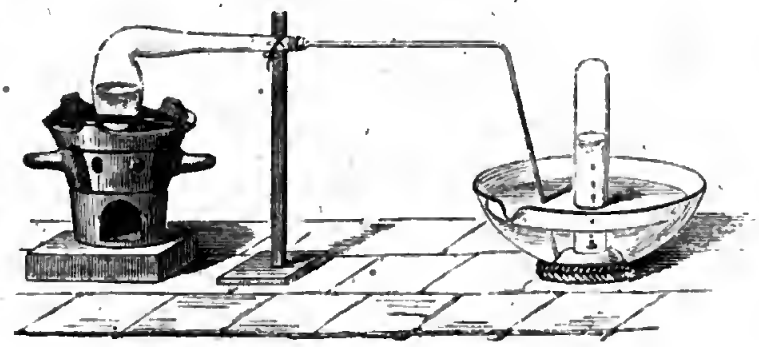
PROTOXYDE D'AZOTE. Éq. = 22 ou 275.

§ 100. Plusieurs métaux, tels que le zinc et le fer, donnent par leur contact avec l'acide azotique un mélange de protoxyde et de bioxyde d'azote. En laissant séjourner ce mélange pendant quelque temps sur de la limaille de fer humide, le bioxyde abandonne la moitié de son oxygène au métal, et se transforme en protoxyde. Ce procédé, quoique d'une exécution facile, est rarement mis en pratique.

Il est préférable, lorsqu'on veut obtenir ce gaz dans un état de pureté parfaite, de soumettre à la distillation l'azotate d'ammoniaque. L'affinité de l'hydrogène de l'ammoniaque pour l'oxygène de l'acide azotique tend à se satisfaire sous l'influence de la chaleur, de l'eau prend naissance, et l'on obtient en même temps du protoxyde d'azote. Si le sel dont on fait usage est bien pur, il ne devra donc point rester de résidu.

Pour faire cette opération, on introduit l'azotate d'ammoniaque, qu'on a soin de dessécher préalablement, dans une petite cornue de verre, au col de laquelle on adapte un tube propre à recueillir les gaz (*fig.* 41). On échauffe graduellement le sel, soit à l'aide de

Fig. 41



quelques charbons, soit au moyen de la flamme d'une lampe à gaz; celui-ci commence par fondre, entre ensuite en ébullition, et laisse dégager enfin en abondance du gaz qu'on recueille sur l'eau ou mieux sur le mercure.

La réaction s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$AzO^5, AzH^3, HO = 4(HO) + 2AzO.$$

§ 101. Le protoxyde d'azote est un gaz incolore et inodore. Il possède une saveur légèrement sucrée. Sa densité est égale à 1,527. Un litre de ce gaz pèse $1^{gr},976$. Le poids de son équivalent rapporté à l'hydrogène est égal à 22. L'eau en dissout environ les $\frac{4}{5}$ de son volume. L'alcool en dissout une plus forte proportion.

Le protoxyde d'azote rallume les corps d'origine organique qui ne présentent plus que quelques points en ignition, comme le ferait l'oxygène. Un fragment de charbon enflammé à l'une de ses extrémités se comporterait de même.

L'hydrogène brûle dans ce gaz à une température rouge, en produisant de l'eau et de l'azote. Le soufre faiblement allumé s'éteint dans le protoxyde d'azote; mais vient-on à plonger dans un flacon rempli de ce gaz du soufre enflammé sur une large surface, la combustion s'opère alors avec une grande énergie.

Le phosphore brûle dans le protoxyde d'azote avec une lumière blanche très-éclatante.

On ne s'étonnera pas que la combustion des corps dans le prot-

oxyde d'azote soit plus énergique que dans l'air atmosphérique, si l'on considère qu'à volume égal ce gaz renferme beaucoup plus d'oxygène que l'air; mais la condition indispensable pour que cette combustion puisse avoir lieu, c'est que la température du corps plongé dans le protoxyde d'azote soit suffisante pour pouvoir en opérer la décomposition afin de s'unir à l'oxygène qu'il renferme.

Lorsqu'on respire le protoxyde d'azote à doses convenables, il cause une sorte d'ivresse accompagnée de sensations qui varient avec les individus. Les expériences faites sur l'inhalation de ce gaz, peu de temps après sa découverte, ayant déterminé chez les premiers expérimentateurs des accès de gaieté folle, on le désigna sous le nom de gaz *hilariant* ou *exhilarant*. Il est important, toutes les fois qu'on veut répéter cette observation, d'opérer sur un gaz parfaitement pur.

§ 102. Le protoxyde d'azote, gazeux à la température ordinaire, se liquéfie à 0 degré sous une pression de 30 atmosphères. Faraday le premier l'obtint sous cette forme par l'intervention d'un froid intense et d'une pression considérable. M. Natterer en prépara plus tard des quantités considérables, et maintenant on peut réaliser cette liquéfaction sur une très-grande échelle, grâce à l'ingénieux appareil construit par M. Barthélemy Bianchi sur des données et des indications fournies par M. Dumas; cet appareil fonctionne à la Faculté des Sciences de Paris depuis plusieurs années et fournit les résultats les plus satisfaisants.

Il se compose essentiellement d'un réservoir M (*fig.* 42 et 42 *bis*, *Pl. II*), de 700 centimètres cubes de capacité, en cuivre à l'intérieur et recouvert d'une enveloppe en fer forgé à parois assez épaisses pour résister à une pression de 600 à 700 atmosphères. Il est muni d'une soupape sphérique à ressort S (*fig.* 42 *bis*, *Pl. II*) s'ouvrant à l'intérieur, et il porte à l'autre extrémité un robinet X en acier, formé d'une vis terminée par une pointe conique s'ajustant exactement dans un cône semblable pratiqué dans la masse; un très-petit tube qui traverse de part en part le robinet permet, en tournant la vis Y de quelques tours, au gaz liquéfié de s'écouler par l'ouverture et le bec latéral X. B est un corps de pompe en fer forgé de $0^m,50$ de longueur et de 12 à 15 millimètres de diamètre intérieur, parfaitement cylindrique dans toute sa longueur, ayant à sa partie

supérieure un fort pas de vis destiné à recevoir le réservoir M, et à la partie inférieure une boîte à cuir K, dans laquelle glisse à frottement dur une tige d'acier Q rodée et portant un piston formé d'un cuivre embouti. L est un réfrigérant formé d'une chemise en laiton fixée à la pompe et ayant deux tubulures latérales N,N' (*fig.* 42, *Pl. II*) destinées à donner passage à un courant d'eau froide entrant en N et sortant en N'.

G est un seau en cuivre (*fig.* 42, *Pl. II*) destiné à contenir de la glace dont le but est d'empêcher l'échauffement de la partie supérieure de la pompe et du réservoir M.

La pompe est mise en action par le volant à manivelle V et un excentrique R qui transforme le mouvement circulaire continu en un mouvement rectiligne alternatif vertical; la tige du piston est toujours dirigée dans un même plan, par deux règles en fer F, F' fixées parallèlement en face l'une de l'autre sur les montants en bois Z, Z' (*fig.* 42, *Pl. II*).

Une forte table en bois sert de base à tout l'appareil. C'est par la tubulure U que l'on fait arriver le gaz, qui est renfermé dans une poche en caoutchouc P et préalablement desséché avec grand soin par son passage à travers des flacons T et T' remplis de chlorure de calcium.

Avec 300 litres de gaz on obtient 400 grammes de protoxyde d'azote liquide.

Se propose-t-on de faire des expériences sur ce produit, on sort le réservoir de son réfrigérant et on reçoit le liquide dans des tubes minces fixés au milieu d'un flacon rempli d'air desséché par quelques fragments de chaux.

Le protoxyde d'azote liquide est transparent et très-mobile; évaporé dans le vide, il donne de beaux cristaux très-limpides qui présentent l'apparence de l'azotate d'ammoniaque. Il bout à — 88 degrés.

Versé sur du mercure, il en détermine la congélation immédiate. On dispose d'ordinaire l'expérience de façon à donner au métal solidifié la forme de longs bâtons ou de plaques qu'on peut battre et marteler comme du plomb sans qu'il fonde, en ayant soin d'employer pour le frapper un corps mauvais conducteur, tel qu'un maillet de bois.

L'eau, par son contact avec ce liquide, se congèle aussitôt; il

faut éviter d'en verser une quantité trop considérable, sans quoi la solidification trop brusque du liquide causerait une explosion qui pourrait briser le tube.

Si l'on y projette un corps solide, il produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau. Les acides azotique et sulfurique se solidifient instantanément par leur contact avec ce liquide; l'alcool devient assez visqueux pour qu'on puisse retourner le vase sans qu'il s'écoule.

Un charbon enflammé qu'on y plonge surnage le liquide et tournoie sans cesse sur sa surface en brûlant avec une vive incandescence.

Le tableau suivant, dressé par M. Faraday, fait connaître la tension du protoxyde d'azote à des températures croissantes depuis — 87 jusqu'à + 1,6.

TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	ATMOSPHÈRES
— 87,2	1,00	— 56,7	4,11	— 26,1	14,69
— 84,4	1,10	— 53,9	4,70	— 23,3	16,15
— 81,7	1,22	— 51,1	5,36	— 20,5	17,70
— 78,9	1,37	— 48,3	6,09	— 17,8	19,34
— 76,1	1,55	— 45,6	6,89	— 15,0	21,07
— 73,3	1,77	— 42,8	7,76	— 12,2	22,89
— 70,5	2,03	— 40,0	8,71	— 9,4	21,80
— 67,8	2,34	— 37,2	9,74	— 6,7	26,80
— 65,0	2,70	— 34,4	10,85	— 3,9	28,90
— 62,2	3,11	— 31,6	12,04	— 1,1	31,10
— 59,5	3,58	— 28,9	13,32	+ 1,6	33,40

Le protoxyde d'azote placé dans une capsule de platine rouge passe à l'état sphéroïdal et s'évapore lentement; il en est de même quand on le conserve à la température ordinaire dans un vase de verre ou de métal; il ne disparaît que peu à peu, et l'on peut en conserver à l'état liquide une demi-heure au moins dans les tubes

dont on se sert pour ces diverses expériences. Cela tient à ce qu'en vertu de la différence entre la température du vase et la température d'ébullition du protoxyde d'azote, il se produit un véritable phénomène de caléfaction, analogue à celui que manifeste l'eau qu'on introduit dans un creuset de platine porté à une température supérieure à 171 degrés.

Il attaque la peau très-énergiquement et y produit l'effet d'une forte brûlure.

§ 103. On peut facilement établir la composition du protoxyde d'azote en chauffant dans une cloche courbe placée sur le mercure (*fig.* 43) un volume déterminé de ce gaz avec un fragment de po-

Fig. 43.

tassium, de sulfure de barium ou toute autre substance susceptible de produire un composé fixe en s'emparant de l'oxygène de ce gaz. Après l'opération, il est facile de s'assurer que le gaz azote qui reste comme résidu possède un volume précisément égal à celui du protoxyde d'azote employé.

La densité d'un gaz représentant le poids de l'unité de volume de ce gaz, il en résulte que si nous prenons la densité du protoxyde d'azote pour représenter le poids du volume de gaz employé dans l'expérience, la densité de l'azote représentera le poids d'un égal volume de ce gaz, et, par suite, la différence entre ces deux densités représentera le poids du volume de l'oxygène qui entre dans la combinaison.

Si donc on retranche du poids d'un volume de protoxyde d'azote ou de la densité de ce gaz..... 1,527
le poids d'un volume d'azote ou sa densité..... 0,972

il reste..... 0,555

nombre qui se rapproche beaucoup de..... 0,553 $= \frac{1,106}{2}$

c'est-à-dire de la moitié de la densité de l'oxygène.

On conclut de là que 1 volume de protoxyde d'azote renferme 1 volume d'azote $+ \frac{1}{2}$ volume d'oxygène.

On peut arriver à la même conclusion en faisant détoner dans l'eudiomètre

Protoxyde d'azote..... 100 volumes.
Hydrogène..... 100 volumes.

Après le passage de l'étincelle, il reste

Azote..... 100 volumes.

Les 100 volumes d'hydrogène ont donc intégralement disparu pour former de l'eau.

Or ces 100 volumes d'hydrogène exigent 50 volumes d'oxygène pour donner naissance à ce composé. On conclura donc de cette expérience, comme de la précédente, que

100 vol. de protoxyde d'azote = 100 vol. d'azote + 50 vol. d'oxyg.

ou que

1 vol. de protoxyde d'azote = 1 vol. d'azote $+ \frac{1}{2}$ vol. d'oxyg.

La composition du gaz en centièmes pourra s'établir à l'aide des deux proportions

$$1,527 : 0,972 :: 100 : x,$$
$$1,527 : 0,555 :: 100 : y;$$

d'où l'on déduit:

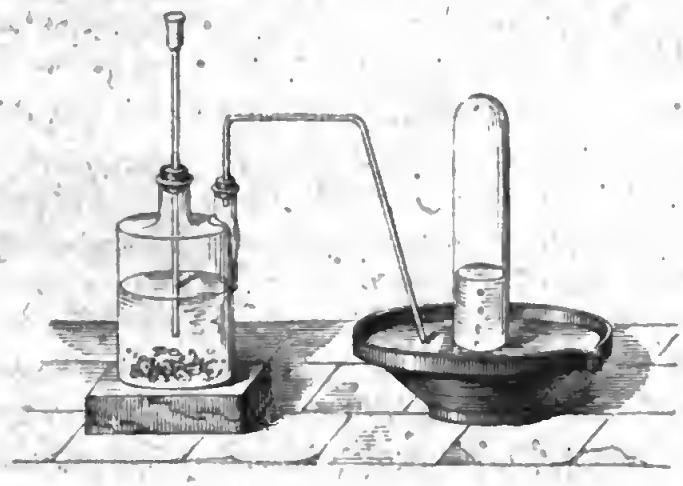
Azote.....	63,65
Oxygène.....	36,35
	100,00

BIOXYDE D'AZOTE. Éq. = 30 ou 375.

§ 104. Ce composé prend naissance dans le contact de certains métaux avec l'acide azotique étendu. On emploie d'ordinaire le cuivre; si l'acide dont on fait usage est un peu trop concentré, et que de plus on n'ait pas soin de refroidir le vase dans lequel on produit la réaction, il peut se dégager à la fin de l'opération un peu de protoxyde d'azote. Afin d'obtenir un gaz parfaitement pur, il est préférable d'employer le mercure ou l'argent.

L'opération s'exécute dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 44)

Fig. 44.



en tout semblable à celui dont on fait usage pour la préparation de l'hydrogène. On introduit au fond de ce flacon de la tournure de cuivre qu'on recouvre d'une quantité d'eau capable d'occuper environ la moitié de la capacité du flacon. A l'une des tubulures on adapte un tube propre à recueillir les gaz; à l'autre, un tube droit terminé par un entonnoir qui joue le rôle de tube de sûreté, tout en servant en même temps à verser l'acide au fur et à mesure. On peut recueillir le gaz sur l'eau, en raison de sa faible solubilité.

La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$4\,(AzO^5,\ HO) + 3\,Cu = 3\,(AzO^5,\ CuO) + 4\,HO + AzO^2.$$

§ 105. Le bioxyde d'azote est un gaz incolore. Sa densité est égale à 1,039. Un litre de ce gaz pèse 1gr,344. Le poids de son équivalent rapporté à l'hydrogène est égal à 30. Jusqu'à présent

on n'a pu le liquéfier au moyen des plus fortes pressions et des plus basses températures dont on puisse disposer. L'eau en dissout $\frac{1}{20}$ de son volume.

Il jouit d'une propriété remarquable qui le distingue de tous les autres gaz : aussitôt qu'il a le contact de l'air ou du gaz oxygène, il donne naissance à des vapours rutilantes d'acide hypoazotique.

Le bioxyde d'azote n'est pas un gaz acide. Si l'on fait passer de la teinture de tournesol dans une éprouvette contenant ce gaz pur, on reconnaît qu'elle n'est pas rougie; elle l'est fortement dès qu'on introduit quelques bulles d'air dans l'éprouvette, ce qui tient à la formation immédiate de l'acide hypoazotique. Une chaleur rouge décompose le bioxyde d'azote en azote et acide hypoazotique :

$$2\,AzO^2 = Az + AzO^4.$$

§ 106. Nous avons vu précédemment que le protoxyde d'azote entretient très-bien la combustion; le bioxyde d'azote étant plus riche en oxygène, il était naturel de penser qu'il devrait exciter la combustion avec une plus grande énergie : il n'en est rien néanmoins. Plus riche en oxygène que le protoxyde, il est plus stable que ce dernier, et dès lors les corps combustibles qu'on y plonge ne peuvent lui enlever aussi facilement son oxygène pour s'y combiner. C'est ainsi qu'un charbon faiblement allumé s'éteint dans le bioxyde d'azote, tandis qu'un charbon fortement incandescent y brûle avec un très-vif éclat.

Le phosphore peut être fondu dans le bioxyde d'azote sans prendre feu, contrairement à ce qui se produit dans l'air; mais le phosphore enflammé qu'on plonge dans le bioxyde d'azote y brûle avec une lumière beaucoup plus vive que dans l'air et qui présente autant d'éclat que lorsque la combustion s'opère dans l'oxygène pur. Le soufre même fortement enflammé s'éteint dans ce gaz.

Les sels de protoxyde de fer dissous dans l'eau jouissent de la propriété d'absorber complétement le bioxyde d'azote. La dissolution du sel de protoxyde, qui possède une couleur d'un vert bleuâtre clair, passe au rouge brun, qui se fonce de plus en plus à mesure que l'absorption fait des progrès. On met à profit cette propriété dans l'analyse des gaz pour séparer le protoxyde d'azote du bioxyde, composés qui se produisent simultanément dans un grand nombre de réactions.

§ 107. La composition du bioxyde d'azote peut s'établir par des procédés identiques à ceux que nous avons décrits à l'égard du protoxyde d'azote. On trouve ainsi que

1 vol. de bioxyde d'azote renferme $\frac{1}{2}$ vol. d'azote + $\frac{1}{2}$ vol. d'oxygène.

Les densités du bioxyde d'azote, de l'azote et de l'oxygène étant représentées par les nombres suivants, savoir :

1,039 pour le bioxyde d'azote,
0,972 pour l'azote,
1,106 pour l'oxygène,

on déduira la composition du bioxyde d'azote en poids des deux proportions suivantes :

$$1,039 : \frac{0,972}{2} \quad \text{ou} \quad 0,486 :: 100 : x, \quad x = 46,66$$

$$1,039 : \frac{1,106}{2} \quad \text{ou} \quad 0,553 :: 100 : y, \quad y = \underline{53,34}$$

$$100,00$$

ACIDE AZOTEUX. Éq. = 38 ou 475.

§ 108. On n'a pu jusqu'à présent se procurer cet acide à l'état de pureté. On peut le préparer en mêlant, à une basse température, 4 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène, résultat qu'il est facile d'obtenir en faisant usage de gazomètres convenablement réglés. On obtient de la sorte un liquide d'un bleu foncé, très-mobile, bouillant vers la température de 0 degré.

Ce composé se forme également dans la réaction de l'acide azotique sur un grand nombre de matières organiques et notamment sur l'amidon. Dans ce cas, il est toujours mélangé d'une grande quantité d'acide hypoazotique.

On peut, enfin, l'obtenir en faisant agir, ainsi que nous le verrons tout à l'heure, de petites quantités d'eau sur l'acide hypoazotique. Si l'on faisait intervenir un excès d'eau, l'acide azoteux se décomposerait lui-même en acide azotique et bioxyde d'azote.

En effet, on a

$$3\,AzO^3 + Aq = AzO^5,\ HO + Aq + 2\,AzO^2.$$

§ 109. On peut se procurer facilement des combinaisons de l'acide

azoteux avec les bases, notamment avec la potasse et la soude. Il suffit, à cet effet, de chauffer avec précaution l'azotate de potasse ou l'azotate de soude : de l'oxygène pur se dégage, et l'on obtient des azotites pour résidu. Ces réactions peuvent s'exprimer par les deux équations suivantes :

$$AzO^5, KO = 2O + AzO^3, KO,$$
$$AzO^5, NaO = 2O + AzO^3, NaO.$$

Si l'on chauffait plus fortement, les azotites se décomposeraient à leur tour.

La composition de l'acide azoteux peut se déduire de l'analyse d'un azotite, de l'azotite d'argent par exemple.

On trouve ainsi que 100 parties en poids d'acide azoteux renferment,

Azote.....	36,84
Oxygène.....	63,16
	100,00

Un volume de ce composé renferme

1 volume d'azote + 1 ½ volume d'oxygène.

ACIDE HYPOAZOTIQUE. Éq. = 46 ou 575.

§ 110. Nous avons vu plus haut que ce composé prend constamment naissance lorsqu'on mélange le bioxyde d'azote avec l'air ou l'oxygène, ces derniers gaz étant employés en excès.

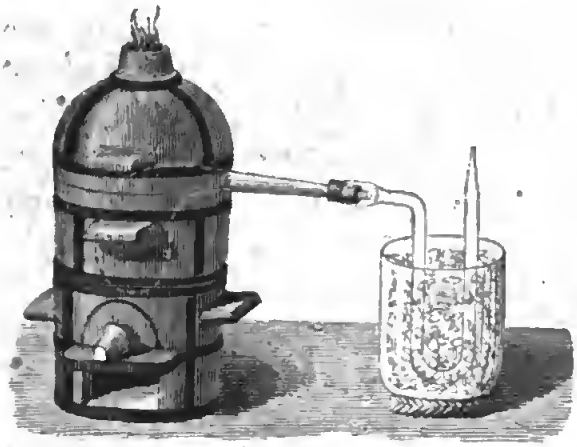
On pourrait, d'après cette observation, le préparer en faisant passer un courant de ces gaz à travers un tube convenablement refroidi, l'acide hypoazotique produit se condenserait alors tout entier.

On l'obtient plus facilement en décomposant par la chaleur certains azotates anhydres. L'azotate de plomb convient très-bien pour cet objet. On le dessèche d'abord complétement en le chauffant avec précaution, puis on le distille dans une cornue de grès ou de verre lutée, à laquelle on adapte un tube en forme d'U effilé à l'une de ses extrémités (ainsi que le représente la *fig.* 45), qu'on a soin de faire plonger dans un mélange de glace et de sel.

La chaleur décompose l'azotate de plomb. Comme ce sel ne ren-

ferme pas d'eau, que, de plus, l'acide azotique ne peut exister à l'état anhydre, à la température à laquelle s'opère cette décom-

Fig. 45.



position, il se transforme en oxygène et en acide hypoazotique. Ce dernier, ne pouvant conserver l'état gazeux à la température du récipient à travers lequel on le dirige, s'y condense, tandis que l'oxygène se dégage par la pointe effilée.

§ 111. L'acide hypoazotique peut affecter successivement les trois états, dans des limites très-restreintes de température.

Il présente, en outre, à mesure que sa température s'élève, des variations de couleur très-remarquables. Ainsi à la température de — 9 degrés il se solidifie en une masse blanche, présentant une texture fibreuse. A 0 degré, c'est un liquide d'un jaune fauve. Entre 0 et 22 degrés, il prend, tout en conservant l'état liquide, une teinte brune de plus en plus foncée. Enfin, à la température de 22 degrés, il entre en ébullition en donnant une vapeur d'un rouge brun très-intense. La densité de cette vapeur a été trouvée par expérience de 1,72.

C'est une substance très-caustique, qui jaunit et corrode la peau. Ce composé ne se comporte pas à la manière d'un acide. En effet, mis en présence d'une base, il ne produit pas de sel particulier, mais bien un mélange d'azotate et d'azotite. C'est ce que représente l'équation suivante :

$$2\,AzO^4 + 2\,KO = AzO^5,\ KO + AzO^3,\ KO.$$

§ 112. L'eau, qu'on peut considérer comme une base faible, dé-

compose également l'acide hypoazotique. Si la quantité d'eau dont on fait usage est peu considérable, cet acide se décompose en un mélange d'acides azotique et azoteux,

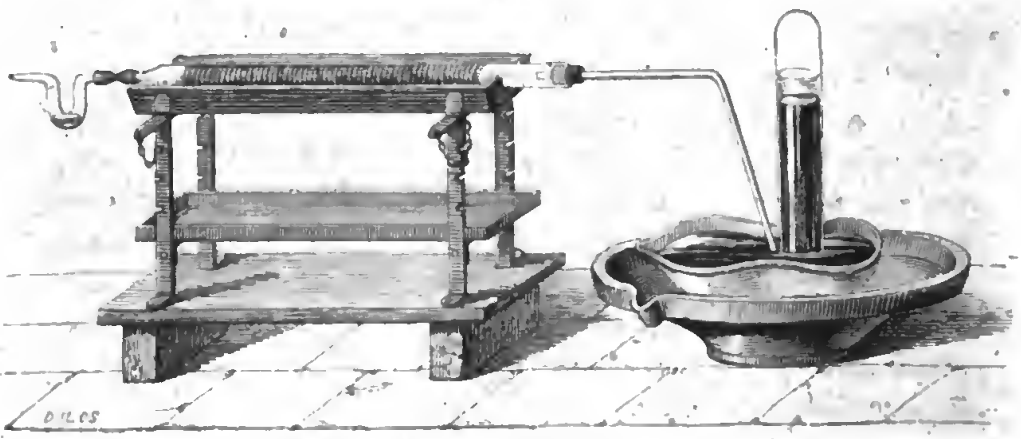
$$2\,AzO^4 + Aq = AzO^5,\ HO + AzO^3.$$

On obtient alors deux couches distinctes : l'une inférieure, d'un bleu très-intense, consiste en acide azoteux impur ; celle qui occupe la partie supérieure et présente une couleur verte n'est autre chose que de l'acide azotique, renfermant à la fois en dissolution de l'acide azoteux et de l'acide hypoazotique, qui par leur mélange produisent la couleur verte. Si l'on fait intervenir un excès d'eau, la coloration disparaît entièrement ; le liquide ne renfermant plus alors que de l'acide azotique pur, il se dégage en même temps du bioxyde d'azote : résultat facile à comprendre, lorsqu'on se rappelle la décomposition exercée par l'eau sur l'acide azoteux (§ 108).

§ 113. La composition de l'acide hypoazotique peut facilement s'établir, en décomposant par de la planure de cuivre chauffée au rouge un poids donné de cette substance. L'oxygène est entièrement fixé par le métal, tandis que l'azote devenu libre peut être recueilli sous une éprouvette remplie de mercure.

Pour effectuer cette analyse (*fig.* 46), on introduit un poids dé-

Fig 46



terminé de cet acide dans une ampoule dont on engage l'une des pointes dans un tube de verre rempli de planure de cuivre et dont l'extrémité a été étirée à la lampe. L'ampoule et le tube sont reliés à l'aide d'un caoutchouc, ainsi que l'indique la figure ci-

contre. On adapte à l'autre extrémité du tube, à l'aide d'un bouchon, un tube recourbé qui permet de recueillir les gaz sur une petite cuve à mercure. On commence par balayer l'air de l'appareil en y faisant passer, pendant quelque temps, un courant d'acide carbonique, puis on adapte l'ampoule. En appuyant à faux son extrémité contre les parois du tube, lorsque le cuivre qu'il renferme est porté au rouge, l'acide se décompose, et l'azote mis en liberté peut être recueilli dans une éprouvette, placée sur la cuve à mercure et préalablement remplie de ce métal. Afin de décomposer les dernières portions de la substance et de recueillir la totalité de l'azote, on fait passer à travers l'appareil un courant d'acide carbonique, qui entraîne à la fois les dernières traces d'acide, qui se décompose au contact du cuivre incandescent, ainsi que l'azote mis à nu. On absorbe ensuite l'acide carbonique au moyen d'une dissolution de potasse caustique, et l'on mesure exactement le volume de l'azote.

On trouve ainsi que 100 parties d'acide hypoazotique renferment

Azote.....	30,43
Oxygène.....	69,57
	100,00

On conclut de la densité de sa vapeur qu'il renferme en volumes :

$\frac{1}{2}$ volume d'azote + 1 volume d'oxygène.

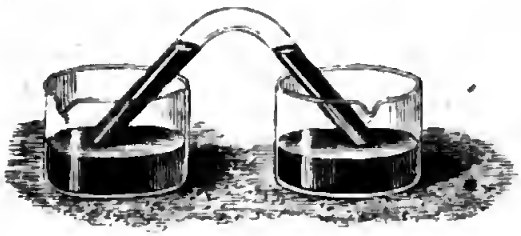
ACIDE AZOTIQUE. Éq. = 54 ou 675.

§ 114. Cette combinaison, qui sans contredit est la plus importante de toutes celles que l'azote forme avec l'oxygène, paraît susceptible de prendre naissance par l'union directe des deux gaz qui la constituent. Il suffit, à cet effet, de faire traverser le mélange par une série d'étincelles électriques, en ayant soin d'employer des gaz humides, ou mieux encore en faisant intervenir une dissolution alcaline.

Cavendish mit ce fait en évidence en plongeant dans le mercure un tube de verre présentant la forme d'un V renversé (*fig.* 47), préalablement rempli de mercure, à la partie supérieure duquel il fit passer une certaine quantité d'air et quelques centimètres cubes d'une dissolution de potasse. En faisant communiquer le

mercure contenu dans l'un des vases avec une machine électrique et l'autre avec le sol par le moyen d'une chaîne métallique, on détermine le passage d'une série d'étincelles à travers le mélange, dont on voit le volume diminuer progressivement. On trouve, en effet, après le passage d'un grand nombre d'étincelles, que la dissolution alcaline renferme une certaine quantité d'azotate de potasse. Ne serait-il pas possible que, sous l'influence de l'électricité, l'oxygène s'ozonise et sous cette forme devienne plus apte à s'unir à l'azote ?

Fig 47.



Toutes les fois que des matières animales se décomposent au contact de l'eau, de l'air et de carbonates alcalins, la température étant comprise entre 20 à 30 degrés, il se produit encore de l'acide azotique qui s'unit aux bases des carbonates. Quand le sol dans l'intérieur duquel ces réactions se sont accomplies se dessèche par l'action du soleil, les azotates formés viennent en vertu de la capillarité cristalliser à la surface sous forme d'efflorescences.

C'est de ces azotates qu'on retire l'acide azotique par le procédé que nous allons décrire.

§ 115. On chauffe dans une cornue de verre de l'azotate de potasse avec de l'acide sulfurique concentré ; l'acide azotique se dégage et vient se condenser dans un récipient refroidi. Cette préparation, quoique fort simple, présente néanmoins diverses circonstances que nous allons examiner en détail.

L'acide sulfurique forme avec la potasse deux combinaisons, l'une neutre, l'autre acide, qui sont représentées par les formules

$$SO^3, KO,$$

et

$$2SO^3, KO, HO.$$

Or, dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'azotate de potasse, c'est toujours cette dernière qui prend naissance, quelle que soit la proportion des matières dont on fait usage. Si donc on employait équivalents égaux des corps réagissants, la moitié de l'azotate se-

rait seulement décomposée; il faut donc, pour obtenir une décomposition complète, employer 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent de l'azotate alcalin. La réaction s'exprime par l'équation

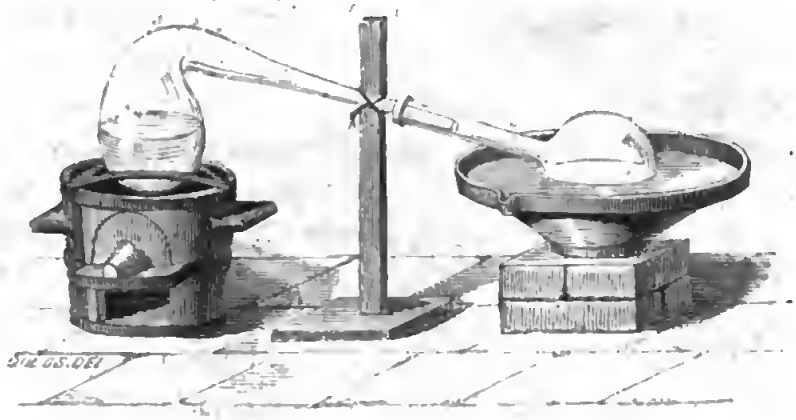
$$2(SO^3, HO) + AzO^5, KO = 2SO^3, KO, HO + AzO^5, HO.$$

Si l'on remplace dans cette équation les symboles qui représentent les équivalents des différents corps simples qui y figurent par leurs valeurs numériques, on trouve qu'il faut prendre 98 parties d'acide sulfurique au maximum de concentration pour 101 d'azotate de potasse, nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux dont on fait usage dans la pratique, ces matières étant généralement employées en égales proportions.

Si le sel est bien sec et l'acide sulfurique le plus concentré possible, on obtient de l'acide azotique au maximum de concentration.

Pour préparer cet acide dans les laboratoires, on introduit dans une cornue de verre (*fig.* 48) parties égales en poids d'azotate de

Fig. 48.



potasse et d'acide sulfurique; on commence par introduire le sel, puis on verse l'acide au moyen d'un tube terminé par un entonnoir afin d'éviter qu'il ne s'en attache aux parois; on chauffe ensuite graduellement.

Dans les premiers moments de la réaction, il se dégage des vapeurs rutilantes qu'on voit de nouveau reparaître à la fin, ce qui constitue nécessairement une perte assez notable d'acide azotique.

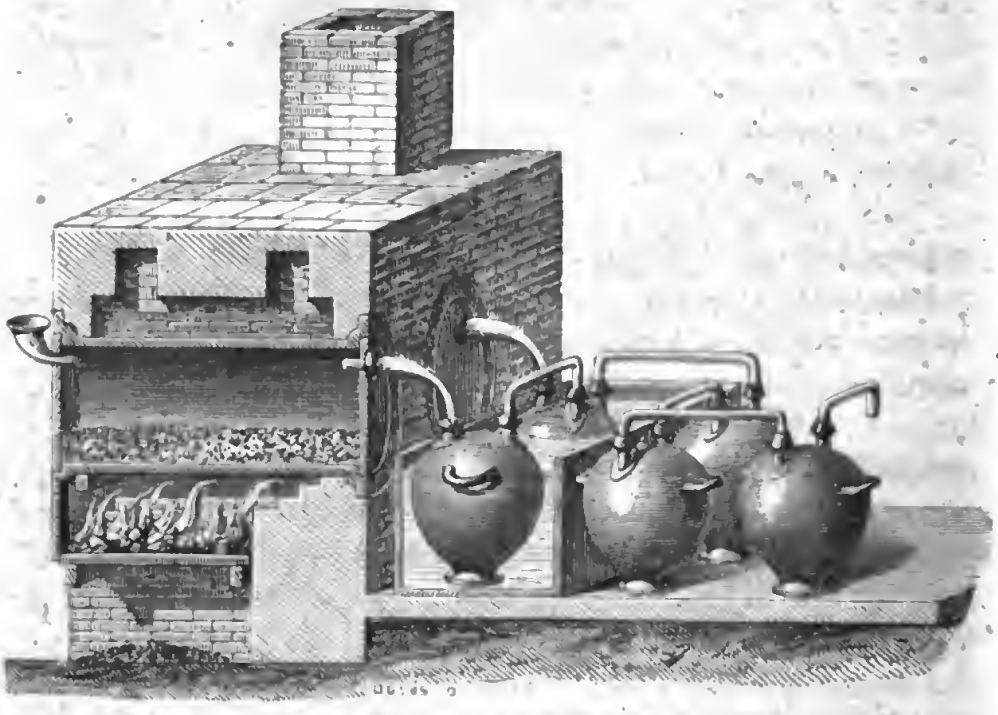
La décomposition qui se produit au commencement et qui donne naissance aux vapeurs rutilantes, est due à ce que, la réaction

s'effectuant peu à peu, les premières portions d'acide azotique se trouvent en contact avec une grande quantité d'acide sulfurique qui, en raison de son extrême avidité pour l'eau, la retient avec force et transforme, par suite, l'acide azotique en oxygène et acide hypoazotique. L'apparition des vapeurs rutilantes à la fin de l'opération provient de ce que, pour décomposer les dernières portions du sel, il faut produire une élévation de température qui devient assez considérable pour provoquer la décomposition de la portion d'acide azotique qui se dégage en dernier lieu.

L'acide azotique recueilli dans le récipient n'est pas pur, il renferme toujours de l'acide hypoazotique qui le colore en jaune, ainsi que de l'acide sulfurique entraîné par la distillation. On le purifie en le distillant avec une petite quantité d'azotate de plomb et ayant soin de rejeter les premières et les dernières portions.

§ 116. Dans les arts on remplace les cornues de verre par des cylindres de fonte (*fig.* 49), l'acide vient alors se condenser dans

Fig 49.



de grands vases de grès à trois tubulures auxquels on donne le nom de *bonbonnes*. L'acide sulfurique employé pour la décomposition de l'azotate ne doit pas marquer moins de 60 degrés, car

un acide plus faible attaquerait vivement le fer qui s'oxyderait en décomposant l'eau.

L'acide obtenu dans ces circonstances renferme de l'acide sulfurique entraîné par la distillation; il renferme également de l'acide chlorhydrique et du chlore provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium que contient presque toujours l'azotate de potasse du commerce. On le purifie facilement en ajoutant de l'azotate de baryte et de l'azotate d'argent, le premier formant du sulfate de baryte et le second du chlorure d'argent, corps qui sont tous deux insolubles, tandis que l'acide azotique mis en liberté s'ajoute au précédent.

On soumet alors à la distillation, et l'on obtient finalement de l'acide azotique parfaitement pur.

Dans beaucoup de fabriques, on emploie de préférence l'azotate de soude. La substitution de ce sel à l'azotate de potasse présente un double avantage, en ce que son prix est moins élevé d'une part, et que de l'autre le poids de l'équivalent du sodium est moindre que celui du potassium. Il en résulte nécessairement qu'à poids égal l'azotate de soude fournit une plus grande quantité d'acide azotique que l'azotate de potasse.

§ 117. Sous cette forme, c'est un liquide incolore, odorant, très-corrosif, et brûlant la peau qu'il colore fortement en jaune. Dans son plus grand état de concentration, sa densité est égale à 1,510; il bout à 86 degrés et se congèle à — 55 degrés.

Quand on fait passer des vapeurs d'acide azotique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, il se décompose complétement en azote et oxygène, l'eau qu'il renfermait se trouvant entraînée sans éprouver d'altération. Si la température est moins élevée, la décomposition est moins profonde, il se dédouble alors simplement en oxygène et acide hypoazotique.

Lorsqu'on remplace l'acide azotique ordinaire par l'acide au maximum de concentration, la température de son ébullition suffit même pour le décomposer en partie. Ainsi, lorsqu'on soumet cet acide à la distillation, les premières portions qui viennent se condenser dans le récipient sont de l'acide monohydraté sensiblement pur. Mais si l'on a plongé dans le liquide de la cornue la boule d'un thermomètre et qu'on en suive attentivement la marche, on voit que la température s'élève graduellement jusqu'à ce qu'elle ait at-

teint 123 degrés. A partir de cette époque, la température reste stationnaire, le liquide entraîné présentant une composition constante, il renferme 40 pour 100 d'eau. Si l'on distille, au contraire, un acide azotique très-étendu, les premières parties qui passeront à la distillation seront de l'eau sensiblement pure, la température s'élèvera jusqu'à 123 degrés, pour s'y fixer à partir de ce moment.

Le nouvel hydrate qui se forme dans cette circonstance renferme 4 équivalents d'eau.

L'acide azotique forme donc deux hydrates définis représentés par les formules

$$AzO^5, HO, \text{ bouillant à 86 degrés,}$$

et

$$AzO^5, 4HO, \text{ bouillant à 123 degrés.}$$

La lumière solaire agit à l'égard de l'acide azotique concentré de la même manière que la chaleur. Dans les premiers moments la décomposition est très-active, mais l'eau de l'acide qui n'a pas éprouvé d'altération s'ajoutant à celle de l'acide indécomposé augmente sa stabilité, de sorte que la décomposition s'arrête dès qu'on est arrivé à l'hydrate

$$AzO^5, 4HO.$$

La lumière diffuse produit le même effet, mais avec plus de lenteur. La pile le décompose pareillement.

§ 118. Le chlore, le brome et l'azote n'exercent aucune action sur l'acide azotique, les autres corps non métalliques l'attaquent. Le soufre, soit libre, soit combiné, passe à l'état d'acide sulfurique par son ébullition avec cet acide. On utilise quelquefois cette propriété dans l'analyse chimique pour doser le soufre.

Le phosphore se transforme en acide phosphorique. Le carbone passe à l'état d'acide carbonique; il se produit en même temps une substance astringente, possédant des propriétés analogues à celles du tannin et à laquelle on a donné pour cette raison le nom de *tannin artificiel*.

Lorsque le carbone est en poudre et très-sec, et que l'acide est au maximum de concentration, il se produit une véritable déflagration. L'arsenic, le bore, le silicium amorphes et l'iode décomposent également l'acide azotique en passant à l'état d'acides arsénique, borique, silicique et iodique.

§ 119. L'acide azotique attaque la plupart des métaux. Dans quelques cas, ceux-ci passent à l'état d'acides insolubles : tels sont l'étain et l'antimoine ; dans le plus grand nombre de cas, au contraire, il se produit un oxyde qui s'unit à l'acide non décomposé. Il se dégage toujours des oxydes d'azote et quelquefois de l'azote. L'or et le platine sont sans action sur l'acide azotique.

Si l'on prend des échantillons d'acide azotique à divers degrés de concentration, de densités décroissantes, depuis 1,510 jusqu'à 1,070, et qu'on les place dans des tubes, au milieu d'un mélange de glace et de sel, on observe que le cuivre se conserve dans tous ces acides, avec quelques modifications toutefois. A la température ordinaire, ces acides attaquent tous le cuivre avec plus ou moins d'énergie : un acide azotique de 1,070 de densité ne l'attaque pas toutefois à la température de 20 degrés lorsqu'il est bien pur ; mais si l'on fait passer un courant de bioxyde d'azote sur le cuivre recouvert de cet acide, ou mieux si l'on y verse quelques gouttes d'une dissolution concentrée d'azotite de potasse, l'attaque du cuivre s'établit aussitôt, et, dès qu'elle est commencée, se propage durant plusieurs heures, pourvu que la quantité d'acide et de métal soit suffisante.

L'argent n'est pas attaqué par les acides d'une concentration inférieure à AzO^5, 4 HO, tant qu'on n'élève pas la température et qu'on n'y ajoute point une solution d'azotite ; dans les acides purs et concentrés, il se recouvre d'une couche tantôt grise, tantôt blanche, qui arrête la réaction.

Il en est de même pour le mercure, qui ne s'attaque point par les acides purs et affaiblis, à moins que la chaleur ou le bioxyde d'azote n'intervienne.

Le bismuth et l'étain conservent leur brillant métallique dans les acides à 1 et à 2 équivalents d'eau ; un acide moins concentré les attaque avec une violence extrême.

Les acides azotiques affaiblis attaquent tous le zinc, malgré le froid du mélange de sel et de glace.

Le fer enfin présente une propriété bien curieuse. Placé dans un acide de 1,48 de densité, il n'est point attaqué et conserve son éclat métallique, tandis qu'un acide plus affaibli attaquerait ce métal avec la plus grande énergie. Fait-on agir un acide étendu sur le métal au sortir de la liqueur précédente, il n'en éprouve

aucune action : le fer est, dit-on, *préparé*, il résiste alors à l'action de tous les acides azotiques hydratés à une basse température ; mais vient-on à le toucher avec du cuivre ou de l'argent, il est instantanément et d'une manière très-violente attaqué par un acide affaibli.

§ 120. Le bioxyde d'azote et l'acide azotique se décomposent réciproquement en donnant naissance à de l'acide hypoazotique. En effet, on a

$$AzO^2 + 2AzO^5 = 3AzO^4.$$

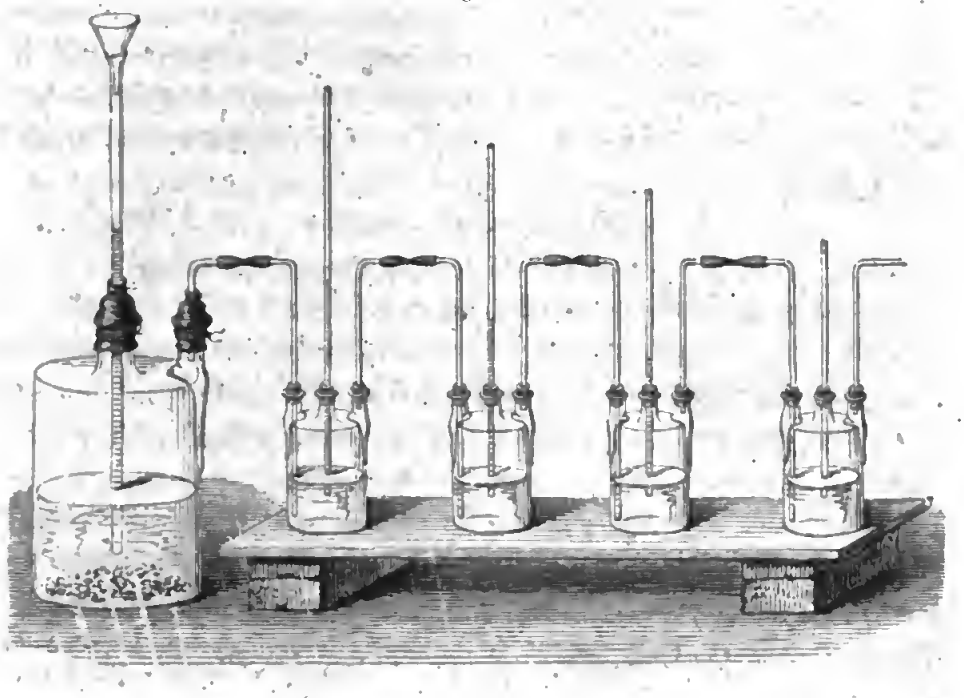
Or l'acide hypoazotique se dissolvant dans l'acide azotique au maximum de concentration en lui communiquant une couleur brune, il en résulte que si l'on fait passer un courant de bioxyde d'azote à travers de l'acide azotique monohydraté, ce liquide prendra dans les premiers instants une couleur d'un jaune brunâtre qui ira en se fonçant de plus en plus. L'acide hypoazotique se décomposant, d'autre part, en présence d'une petite quantité d'eau pour donner naissance aux acides azotique et azoteux, il en résulte que si l'on substitue à l'acide précédent un acide de concentration moyenne, celui-ci renfermant tout à la fois de l'acide azoteux qui est bleu, et de l'acide hypoazotique indécomposé qui est brun, présentera une couleur verte. Si la quantité d'eau contenue dans l'acide azotique était telle, que la totalité de l'acide hypoazotique pût être décomposée, cet acide présenterait une couleur d'un bleu pur. Enfin l'acide azoteux se décomposant entièrement lui-même en présence d'un excès d'eau, un acide azotique très-étendu ne manifestera plus la moindre coloration lorsqu'on le fera traverser par un courant de bioxyde d'azote.

Ces résultats intéressants peuvent être mis en évidence en faisant communiquer un vase d'où se dégage du bioxyde d'azote (*fig.* 50) avec plusieurs flacons d'un appareil de Woolf, renfermant de l'acide azotique à divers degrés de concentration. On observe ainsi que le liquide du premier flacon prend une coloration brune, celui du second une coloration verte, celui du troisième une coloration bleue, tandis que le dernier reste parfaitement incolore.

L'acide azotique éprouve une décomposition rapide de la part de l'acide sulfureux, même lorsqu'il est très-étendu. Nous verrons dans un prochain chapitre qu'on utilise avec avantage cette réaction dans la préparation de l'acide sulfurique en grand.

L'acide azotique détruit la plupart des matières animales et

Fig. 50.



colore la peau en jaune ; la laine et la soie prennent également une teinte jaune quand on les met en contact avec cet acide. La teinture tire parti de cette propriété.

L'acide azotique se comporte d'une façon toute différente avec les substances organiques, suivant son degré de concentration. Nous donnerons plus tard des détails sur ce mode d'action, lorsque nous tracerons l'histoire des composés de la nature organique.

§ 121. Pour arriver à connaître la composition de l'acide azotique, on peut se fonder sur l'expérience de Cavendish, en déterminant les rapports suivant lesquels l'azote et l'oxygène ont disparu pour former l'acide azotique ; mais cette méthode ne fournit qu'une grossière approximation.

On détermine cette composition d'une manière beaucoup plus rigoureuse, en décomposant par la chaleur un poids connu d'azotate de plomb, et forçant les produits de la décomposition de l'acide azotique à passer sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge : le métal fixant l'oxygène, tandis que l'azote, devenu libre, peut être recueilli sur le mercure.

On commencera donc par peser un poids p d'azotate de plomb

bien sec, puis on le calcinera dans une capsule jusqu'à décomposition complète. En retranchant le poids p' de l'oxyde de plomb, on aura le poids $p - p'$ de l'acide azotique réel qui entre dans le sel.

Si l'on prend un poids égal de cette substance et qu'on le décompose dans les conditions précédentes, p'' représentant le poids de l'azote mis à nu, $(p - p') - p''$ représentera le poids de l'oxygène. Connaissant donc les poids p'' d'azote et $(p - p') - p''$ d'oxygène qui entrent dans un poids $p - p'$ d'acide azotique anhydre, on connaîtra la composition de cet acide.

§ 122. On a considéré pendant fort longtemps comme tout à fait improbable l'existence de l'acide azotique anhydre; c'est à M. H. Sainte-Claire Deville que nous sommes redevables de cette belle découverte. Pour arriver à ce résultat, il a fait dégager cet acide d'un des sels anhydres qu'il forme avec les oxydes métalliques, de l'azotate d'argent, substance dont la complète dessiccation s'obtient avec facilité, et l'agent dont il s'est servi pour isoler cet acide est le gaz chlore parfaitement desséché.

Ce gaz paraît sans action sur l'azotate d'argent à la température ordinaire; mais si l'on place ce sel dans un ballon rempli de chlore et qu'on porte la température à 95 degrés, il se forme aussitôt une vapeur rouge en même temps que de l'acide azotique anhydre.

Il restait à disposer un appareil qui permît de se procurer l'acide azotique avec quelque facilité. Cette opération est une des plus délicates de la chimie, parce que ce corps se détruit à une température à peine supérieure à celle de sa formation, et qu'en raison de sa forte tension le chlore en entraîne une proportion considérable, parce qu'en outre sa production s'accompagne toujours de celle d'un autre acide liquide. L'appareil employé par M. Deville (*fig.* 51, *Pl. III*) présente la disposition suivante :

A, flacon rempli d'acide sulfurique, qui tombe dans le ballon B de 25 litres environ, rempli de chlore pur et sec, dont on termine encore la dessiccation dans les trois tubes C.

D, tube en U d'un fort calibre, en verre, chauffé à 95 degrés, dans un bain d'eau recouvert d'huile pour ralentir l'évaporation et rempli d'azotate d'argent récemment fondu.

E, tube en U, destiné à retenir l'acide azotique anhydre et plongé dans un mélange frigorifique de glace et de sel.

F, tube de Liebig, renfermant de l'acide sulfurique.

G, cuve à eau, renfermant de l'eau alcaline qui retiendra le chlore.

L'écoulement de l'acide sulfurique doit être fort lent, $2^{lit},5$ par vingt-quatre heures; on continuera le dégagement jusqu'à ce que le tube soit tout à fait obstrué par l'entre-croisement des cristaux d'acide azotique; on le ferme alors à la lampe aux points *m* et *n*.

L'acide azotique anhydre se dépose sous la forme de gros cristaux très-nets, qui sont des prismes droits à base rhombe; ils fondent à 30 degrés et entrent en ébullition à 47 degrés environ.

Ils se décomposent instantanément à l'air en absorbant l'humidité qu'il contient, et leur combinaison avec l'eau s'opère avec un dégagement de chaleur très-intense : ils se conservent sans altération dans un lieu froid, s'ils sont dans une ampoule scellée à la lampe; mais, même dans ces conditions, si on les conserve dans une chambre échauffée, les cristaux se liquéfient, et le tube se brise avec une violente explosion, par suite de la décomposition de l'acide en un mélange d'oxygène et de vapeur hypoazotique.

Digitized by Google

CHAPITRE SEPTIÈME.

AMMONIAQUE.

Ammoniaque. — Circonstances dans lesquelles se produit cette combinaison. — Mode de préparation usité dans les laboratoires et dans les arts. — Action de la chaleur et de l'électricité sur l'ammoniaque. — Action des corps simples et composés sur l'ammoniaque. — Composition. — Manière d'être de l'ammoniaque avec les hydracides et les oxacides. — Action des acides anhydres et hydratés. — Sels ammoniacaux. — Amides. — Théorie de l'ammonium.

AMMONIAQUE. Éq. = 17 ou 212,5.

§ 123. L'ammoniaque était connue des alchimistes qui lui donnèrent ce nom, sous lequel nous la désignons encore. On la connaît également sous celui d'*alcali volatil*. Sa composition leur était tout à fait inconnue. C'est à Berthollet qu'on doit la découverte de la véritable nature de ce corps, et c'est son fils qui détermina la proportion exacte des éléments qui entrent dans sa constitution.

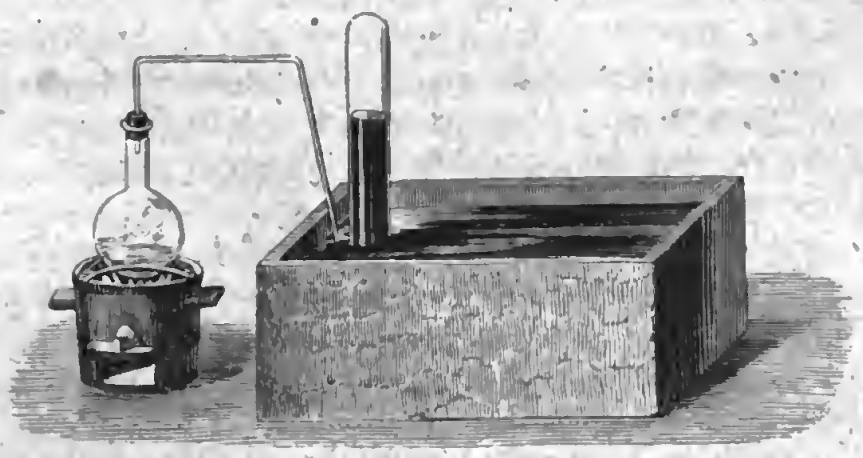
L'ammoniaque ne se produit jamais par l'union directe de l'azote et de l'hydrogène : ce composé prend, au contraire, naissance avec la plus grande facilité toutes les fois que ces gaz se trouvent en présence à l'état naissant. Un métal s'oxyde-t-il au contact de l'air tout à la fois aux dépens de l'oxygène et de la vapeur d'eau qu'il renferme, il se forme de l'ammoniaque : tel est le phénomène que nous présente une lame de fer qu'on abandonne au contact de l'air humide ; aussi, lorsqu'on traite la rouille ainsi produite par la potasse, observe-t-on un dégagement d'ammoniaque. Dans l'oxydation de certains métaux, tels que le zinc et l'étain, par l'acide azotique de concentration moyenne, on peut également constater la formation de l'ammoniaque. La production de cette substance s'explique encore facilement dans cette circonstance ; en effet, le métal s'oxydant à la fois aux dépens de l'oxygène de l'acide azotique et de celui de l'eau, l'hydrogène et l'azote qui entrent dans

la composition de ces corps se trouvant en présence au moment où ils sortent de leur combinaison, ne tardent pas à s'unir pour former de l'ammoniaque qui se combine à l'excès d'acide azotique.

Soumet-on à la distillation des matières animales, il se produit encore de l'ammoniaque qui, cette fois, sature l'acide carbonique formé simultanément : quant à ce carbonate on peut le recueillir en faisant passer dans l'eau les gaz qui se dégagent pendant la décomposition de la matière organique.

Ce carbonate d'ammoniaque prend encore naissance lorsque les matières animales soumises à l'action simultanée de l'air et de l'eau éprouvent cette décomposition particulière connue sous le nom de *fermentation putride*, en raison de l'odeur fétide qui se répand pendant son accomplissement. Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur ce carbonate d'ammoniaque, l'acide carbonique se dégage et l'on obtient du chlorhydrate d'ammoniaque. C'est ce dernier produit, que le commerce nous offre en grande abondance, qui sert à la préparation de l'ammoniaque. A cet effet, on chauffe parties égales en poids de ce sel et de chaux vive, l'ammoniaque se dégage alors à l'état de gaz (*fig.* 52). Cette opération se fait dans les laboratoires dans un petit ballon de verre, ou dans une cornue de

Fig. 52.



grès, suivant qu'on veut en obtenir une quantité plus ou moins considérable ; au moyen d'un tube recourbé qu'on adapte au col, le gaz peut être recueilli sur le mercure.

La réaction peut s'expliquer de la manière suivante :

$$ClH, AzH^3 + 2CaO = HO + (CaCl, CaO) + AzH^3.$$

L'excès de chaux qu'on emploie dans cette préparation est destiné à former un oxychlorure de calcium qui ne retient pas d'ammoniaque, tandis que le chlorure de calcium peut en absorber des quantités considérables. Pour dessécher le gaz, on le fait passer à travers un tube contenant des fragments de potasse ou de la chaux vive concassée.

§ 124. A l'état de pureté, l'ammoniaque est un gaz incolore dont la saveur est très-âcre. Son odeur vive et piquante provoque les larmes.

Sa densité comparée à celle de l'air est représentée par le nombre 0,591. Un litre de ce gaz pèse par conséquent $0^{gr},768$. L'équivalent de l'ammoniaque, rapporté à l'hydrogène, est représenté par le nombre 17.

Le froid ou la pression le liquéfient. Qu'on fasse arriver, en effet, un courant de gaz ammoniac desséché dans un tube de verre à minces parois plongé dans un bain d'acide carbonique solide et d'éther, et bientôt ce composé changeant d'état se condensera sous la forme d'un liquide très-mobile. On peut se le procurer plus facilement encore à l'état liquide en le faisant absorber par du chlorure d'argent sec, qui peut en prendre jusqu'à 320 fois son volume à la température ordinaire, et qui abandonne complétement le gaz absorbé lorsqu'on élève sa température au delà de 40 degrés. En introduisant le chlorure ammoniacal dans un tube en forme de V renversé (*fig.* 53) qu'on ferme hermétiquement à la lampe, chauffant la branche qui contient la combinaison et refroidissant l'autre, on voit bientôt se condenser dans cette dernière un liquide limpide et très-mobile, qui n'est autre que l'ammoniaque liquéfiée. La liquéfaction du gaz dans cette circonstance s'explique facilement; en effet, la combinaison ammoniacale étant chauffée, le gaz se dégage en entier, et comme il ne trouve pas d'issue, la pression qu'il exerce sur ses propres molécules devient bientôt assez considérable pour déterminer son changement d'état.

Fig. 53.

On peut obtenir l'ammoniaque sous forme d'une substance solide, blanche, translucide, cristalline, fondant à la température de — 75 degrés; sous cette forme elle est plus dense qu'à l'état liquide et sa tension de vapeur est excessivement faible.

La table suivante, dressée par Faraday, fait connaître les ten-

sions de la vapeur ammoniacale par des températures comprises entre — 17,8 et + 29,5.

TEMPÉRATURE en degrés centigrades.	ATMOSPHÈRES	TEMPÉRATURE en degrés centigrades	ATMOSPHÈRES	TEMPÉRATURE en degrés centigrades.	ATMOSPHÈRES
0				0	
—17,8	2,48	5,0	5,10	16,5	7,00
—17,5	2,50	6,6	5,36	18,6	7,50
—12,6	3,00	7,2	5,45	19,4	7,60
— 7,7	3,50	7,7	5,50	20,8	8,00
— 5,0	3,72	9,5	5,83	22,8	8,50
— 3,4	4,00	10,9	6,00	24,9	9,00
— 3,3	4,04	11,5	6,10	26,6	9,50
0,0	4,44	12,8	6,38	28,4	10,00
0,5	4,50	13,6	6,50	29,5	10,30
4,2	5,00	15,5	6,90		

§ 125. La température du rouge sombre ne fait éprouver au gaz ammoniac aucune altération; à une température un peu supérieure, il éprouve une décomposition partielle; au rouge vif, la décomposition est complète.

Une série très-nombreuse d'étincelles électriques opère également la séparation de ses principes constituants. Cette expérience permet d'établir facilement la composition du gaz ammoniac. En effet, supposons qu'on soumette pendant un temps suffisant à l'action d'une série d'étincelles électriques 100 volumes de ce gaz. L'expérience est terminée lorsque le volume cesse de croître. On reconnaît alors qu'il est doublé. On a donc un mélange d'hydrogène et d'azote qu'on peut facilement analyser au moyen de l'eudiomètre en le faisant détoner avec un excès d'oxygène.

Supposons qu'on prenne par exemple... 200 vol. de mélange provenant de 100 volumes d'ammoniaque et qu'on y ajoute..... 100 vol. d'oxygène.

Total..... 300 volumes.

Après le passage de l'étincelle, il reste.. 75 vol.

Il a donc disparu..... 225 vol. de gaz qui ont donné naissance à de l'eau.

Il résulte de là que..... $\frac{225}{3}$

représente le volume de l'oxygène absorbé.

Et, par suite..... $2 \times \frac{225}{3} = 150$

celui de l'hydrogène contenu dans les 200 volumes du mélange soumis à l'analyse.

Par conséquent, il y avait dans ce mélange $200 - 150 = 50$ volumes d'azote, d'où il suit que

100 volumes d'ammoniaque = 150 vol. H + 50 vol. Az,

ou

1 volume ammoniaque = $1\frac{1}{2}$ vol. H + $\frac{1}{2}$ vol. Az.

La densité de l'ammoniaque étant représentée par.... 0,5910
celle de l'hydrogène par..... 0,0692
et celle de l'azote par..... 0,9720
nous déduirons la composition de l'ammoniaque en poids à l'aide des proportions suivantes :

$$0,591 : \frac{0,972}{2} \text{ ou } 0,486 :: 100 : x \quad x = 82,36$$

$$0,591 : 0,0692 \times \frac{3}{2} \text{ ou } 0,1038 :: 100 : y \quad y = 17,64$$

$$100,00$$

§ 126. L'ammoniaque éteint les corps en combustion. L'oxygène à froid n'a pas d'action sur ce gaz ; mais à une température élevée, il y a décomposition : il se produit de l'azote et de l'eau ; il se forme en outre une petite quantité d'azotate d'ammoniaque. Si l'on fait arriver par un orifice étroit un courant de gaz ammoniac dans une atmosphère de gaz oxygène, celui-ci s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition, et le gaz continue à brûler avec une flamme jaune ; l'ammoniaque n'est pas assez combustible pour pouvoir brûler dans l'air.

Le chlore gazeux décompose subitement le gaz ammoniac avec production de lumière ; il se produit de l'acide chlorhydrique qui s'unit à l'ammoniaque non décomposée pour former du sel ammoniac, et de l'azote se dégage. La réaction peut s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$4\,AzH^3 + 3Cl = 3\,(ClH,\ AzH^3) + Az.$$

D'où l'on voit que 6 volumes de chlore, en réagissant sur 16 volumes de gaz ammoniac, mettent en liberté 2 volumes d'azote.

Le chlore se comporte de la même manière avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il n'y a de différence que dans l'énergie de l'action. Nous avons mis cette réaction à profit, § 84, pour nous procurer de l'azote. Le brome et l'iode se comportent d'une manière analogue. Quand on opère avec certaines précautions, le chlore et l'iode engendrent, lorsqu'on les fait agir en excès, certains composés détonants sur lesquels nous reviendrons plus tard lorsque nous nous occuperons de l'étude du chlore et de l'iode.

Le soufre, à une température élevée, décompose l'ammoniaque en donnant naissance à des produits compliqués, au nombre desquels il faut placer le sulfhydrate d'ammoniaque. Cette action a été mal étudiée.

§ 127. Le carbone n'exerce aucune action sur l'ammoniaque à froid, il ne fait que l'absorber. Il en est tout autrement lorsqu'on opère à une température rouge : l'ammoniaque est alors décomposée, il se dégage de l'hydrogène pur, et si l'on fait passer les produits de la réaction dans un tube en U, refroidi par un mélange de glace et de sel, il s'y condense du cyanhydrate d'ammoniaque.

Cette réaction peut s'expliquer de la manière suivante. L'ammoniaque AzH^3 peut être considérée comme un système moléculaire en équilibre, dans lequel on peut remplacer une ou plusieurs molécules d'hydrogène par une ou plusieurs molécules d'un corps simple ou composé, sans troubler l'équilibre primitif. Or, il existe un radical, formé de carbone et d'azote, le cyanogène, dont la composition est exprimée par la formule

$$AzC^2,$$

lequel est susceptible de donner, en s'unissant à l'hydrogène, le composé AzC^2H qu'on désigne sous le nom d'*acide cyanhydrique*. Il suffira dès lors de remplacer dans l'ammoniaque 2 molécules d'hydrogène par 2 molécules de carbone, pour donner naissance à ce composé qui, en raison de ses propriétés acides, devra nécessairement s'unir à l'ammoniaque.

L'équation suivante exprime nettement cette réaction :

$$2AzH^3 + 2C = (AzC^2H, AzH^3) + 2H.$$

L'action de l'azote et de l'hydrogène sur l'ammoniaque est nulle. Celle du sélénium, du bore, du silicium, du phosphore et de l'arsenic n'a pas encore été étudiée.

§ 128. Les métaux agissent sur ce gaz de diverses manières.

En chauffant à la lampe, dans une cloche courbe, du potassium ou du sodium avec du gaz ammoniac sec, ces métaux perdent leur éclat en prenant une couleur d'un brun verdâtre, et de l'hydrogène se trouve mis en liberté. L'analyse de ces composés démontre qu'ils ne diffèrent de l'ammoniaque qu'en ce qu'une molécule d'hydrogène s'y trouve remplacée par une molécule du métal alcalin. La réaction s'explique au moyen des équations suivantes :

$$AzH^3 + K = AzH^2K + H,$$
$$AzH^3 + Na = AzH^2Na + H.$$

Le potassium et le sodium fournissent donc, en agissant sur 1 équivalent d'ammoniaque, 2 volumes d'hydrogène ; c'est-à-dire exactement la même quantité que s'ils agissaient sur une molécule d'eau.

Si l'on élève davantage la température, les composés précédents sont détruits, il se dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient pour résidu des azotures ; en effet, on a

$$3AzH^2K = 2AzH^3 + AzK^3,$$
$$3AzH^2Na = 2AzH^3 + AzNa^3.$$

Ces azotures correspondent exactement, comme on le voit, à l'ammoniaque elle-même, les 3 équivalents d'hydrogène s'y trouvant remplacés par 3 équivalents de métal.

A une température encore plus élevée, ces azotures se détruisent à leur tour, leurs éléments se séparant dans cette circonstance, comme cela arrive pour le gaz ammoniac lui-même.

Le potassium et le sodium ne sont pas les seuls métaux capables d'opérer la décomposition de l'ammoniaque ; le fer et le cuivre, suivant M. Despretz, décomposent ce gaz à une température à peine supérieure au rouge naissant. Ces métaux ne paraissent pas avoir éprouvé de variation sensible dans leur poids, ce qui semblerait indiquer qu'ils n'ont agi que par leur présence ; mais leurs propriétés physiques ont éprouvé des modifications très-considérables : c'est ainsi que de ductiles qu'ils étaient primitivement, ils

Digitized by Google

sont devenus très-cassants. Ce phénomène pourrait s'expliquer facilement en admettant qu'à une certaine époque il s'est formé des combinaisons de ces métaux avec les éléments de l'ammoniaque, combinaisons qui se sont décomposées ultérieurement; cette hypothèse rendrait parfaitement compte, en raison de la solution de continuité qui s'établirait alors entre les molécules, des propriétés cassantes de ces métaux. Le platine lui-même opère la décomposition du gaz ammoniac au rouge sombre, sans qu'il soit possible de faire intervenir l'hypothèse précédente.

Dans le contact de l'ammoniaque et des oxydes métalliques des dernières sections, tels que les oxydes de mercure, d'argent, d'or, il s'établit une décomposition sous l'influence de laquelle il se forme des composés qui détonent violemment, soit par le choc, soit par une certaine élévation de température. La composition de ces produits n'est pas bien connue.

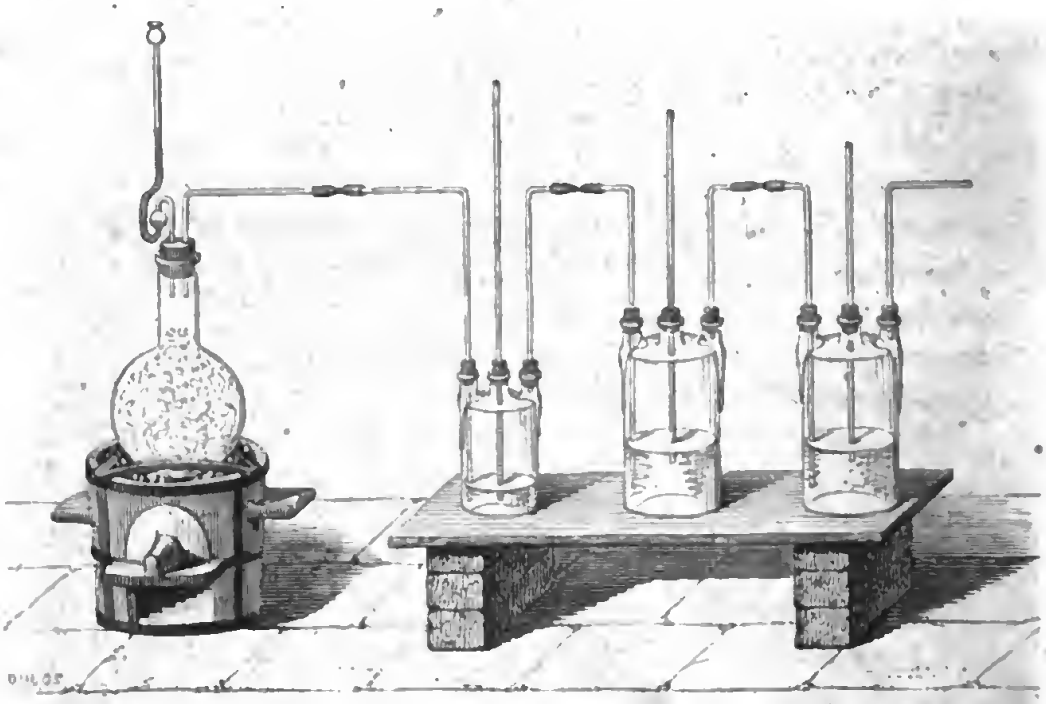
§ 129. Le gaz ammoniac se dissout en proportions considérables dans l'eau; lorsqu'il est pur, la dissolution s'opère d'une manière instantanée. On peut le démontrer en introduisant dans une terrine remplie de ce liquide une éprouvette contenant de l'ammoniaque bien pure recueillie sur le mercure et reposant sur une soucoupe pleine de ce métal. Tant que l'eau de la terrine ne se trouve point en communication avec le gaz de l'éprouvette, il ne se produit aucun phénomène; mais dès qu'on établit ce contact en soulevant un peu la cloche, l'eau s'y précipite si rapidement et vient en frapper le sommet avec une telle violence, que dans beaucoup de cas elle se trouve brisée. De là, la nécessité de l'envelopper d'un linge épais ou de plusieurs doubles de papier si l'on ne veut courir le risque d'être blessé. Si le gaz renfermait une bulle d'air, celle-ci faisant ressort diminuerait assez la violence du choc pour empêcher la cloche d'être brisée.

L'eau sous forme de glace introduite dans une éprouvette de gaz ammoniac fond immédiatement en l'absorbant en totalité. L'eau dissout au moins 450 à 500 fois son volume de gaz ammoniac; néanmoins l'affinité réciproque de ces composés est très-faible, car le gaz s'échappe en entier de la liqueur par l'ébullition. Exposée à l'air, la dissolution laisse également échapper tout le gaz qu'elle renferme, c'est-à-dire qu'elle obéit aux lois de la diffusion des gaz. Il suit de là que la dissolution, placée sous le récipient

de la machine pneumatique, perdra rapidement la totalité de l'ammoniaque qu'elle contient, pourvu toutefois qu'on absorbe le gaz à mesure qu'il se dégage, car, sans cette précaution, il exercerait à la surface de la dissolution une pression qui empêcherait le dégagement de continuer.

Cette dissolution se prépare soit dans les laboratoires, soit dans les arts, en faisant communiquer l'appareil qui sert à produire le gaz avec une série de flacons à trois tubulures (*fig.* 54). Comme

Fig. 54.



la dissolution saturée de gaz ammoniac est plus légère que l'eau pure, il est nécessaire de faire plonger jusqu'au fond des flacons les tubes qui amènent le gaz, sans quoi la saturation du liquide ne s'opérerait qu'à la surface.

§ 130. Si nous mettons en présence le gaz ammoniac et les différents hydracides, il nous sera facile de constater que les composés qui en résultent contiennent tout à la fois et les éléments de l'acide et ceux de la base, de sorte que l'ammoniaque différerait notablement des bases oxygénées qui, dans les mêmes circonstances, donnent naissance à de l'eau et à un composé binaire.

En effet, le sel ammoniac se représente par la formule

$$AzH^3, HCl$$

tandis que

$$NaCl$$

est le symbole par lequel nous désignons le sel correspondant formé par la réaction de l'oxyde de sodium sur l'acide chlorhydrique, composé qui n'est autre que le sel de cuisine ordinaire.

Cependant ces deux corps présentent, on ne saurait le nier, l'analogie la plus complète : neutres l'un et l'autre à l'égard de certains réactifs, ils sont susceptibles de donner naissance à des composés correspondants; les produits de décomposition qu'ils fournissent, lorsqu'on les traite par les oxacides hydratés, sont identiques, et l'analogie des substances qu'ils produisent par leur union avec les chlorures des métaux des dernières sections, et notamment les chlorures de mercure, d'or et de platine par exemple, est aussi grande que possible; tous deux cristallisent en cubes ou en octaèdres réguliers, et leurs propriétés physiques sont aussi semblables que l'étaient leurs caractères chimiques : leur composition seule serait différente, je dis plus, elle ne présenterait aucune analogie.

L'ammoniaque se combine également aux acides oxygénés, en donnant naissance à des sels tout à fait comparables à ceux que forment la potasse et la soude. Analogies dans les propriétés chimiques, analogies dans les caractères physiques se poursuivent encore ici, jusque dans les sels doubles que ces corps forment avec d'autres composés; ainsi il est des aluns d'ammoniaque comme des aluns de potasse et de soude, et l'étude de ces composés présente le plus curieux exemple d'isomorphisme qu'il soit permis de constater.

Et cependant il faut admettre, pour le sulfate d'ammoniaque desséché, la formule

$$AzH^3, HO, SO^3,$$

tandis que celle des sulfates de potasse et de soude sera dans les mêmes circonstances

$$KO, SO^3,$$
$$NaO, SO^3;$$

l'un renfermerait de l'eau dans sa composition, les deux autres, au

contraire, seraient anhydres. Mais n'y aurait-il pas des sels ammoniacaux anhydres et qu'on pourrait comparer aux sels de potasse ou de soude correspondants?

Le gaz ammoniac sec est, en effet, susceptible de former avec les oxacides anhydres une série de combinaisons qui ne renferment pas d'eau. Mais celles-ci n'ont que la composition apparente des sels de la chimie et présentent des caractères tout à fait spéciaux; qu'il me suffise de dire, pour en donner une idée, que le sulfate anhydre d'ammoniaque ne précipite pas les sels de baryte. On ne peut donc nullement les comparer aux sels de composition semblable, formés par les bases oxygénées.

Ainsi, chose singulière, nous sommes en présence de deux séries de bases tout à fait semblables : la soude, la potasse, etc., d'une part, l'ammoniaque et ses analogues d'une autre.

Les secondes comme les premières sont fortement caustiques, les unes et les autres se combinent aux acides forts avec la plus grande énergie, verdissent le sirop de violettes, rougissent la couleur jaune du curcuma, bleuissent le papier de tournesol rougi, et donnent naissance à des composés présentant le parallélisme le plus parfait, et nous en sommes arrivés à admettre cependant que c'étaient deux classes de corps d'une composition tout à fait différente.

S'il en est ainsi, l'édifice que nous avons construit dans les chapitres précédents vient de s'écrouler en partie : les corps de propriétés analogues n'offrent plus de composition analogue; les substances de formules semblables présentent des caractères entièrement différents, et les indications fournies par l'isomorphisme n'ont plus aucune valeur.

Dans le but d'expliquer l'isomorphisme des sels ammoniacaux avec les composés correspondants formés par la potasse et la soude, Ampère admit l'existence d'une combinaison formée de 1 équivalent d'azote et de 4 équivalents d'hydrogène fonctionnant à la manière d'un métal, à laquelle il donna le nom d'*ammonium*. Celle-ci formerait avec le chlore et ses congénères des composés semblables au sel marin, tandis que son oxyde, en s'unissant aux divers oxacides donnerait naissance à des produits correspondants à ceux qui résultent de l'union de la potasse et de la soude avec ces mêmes acides.

Cette hypothèse fort ingénieuse et qui ne présente rien d'invraisemblable lorsqu'on songe que le cyanogène, composé formé d'azote et de carbone, nous offre tous les caractères d'un corps simple tant qu'il agit par ses affinités résultantes, nous permet en outre de nous rendre compte de l'analogie des propriétés que présentent les sels ammoniacaux avec ceux qui sont formés par les métaux alcalins. Néanmoins on peut faire à la théorie de l'ammonium des objections assez graves; l'une des plus sérieuses est sans contredit celle de M. Chevreul, relative à la manière dont le chlore se comporte avec l'ammoniaque. En effet, il faudrait admettre que tandis que le chlore décompose cette substance pour s'emparer de son hydrogène, en vertu d'une affinité supérieure, d'une autre part il céderait cet hydrogène à l'ammoniaque pour produire une combinaison des plus instables, laquelle s'unirait au chlore. Puis il faudrait admettre, chose plus difficile encore, que ce chlorure d'ammonium serait détruit par l'action continue du chlore pour donner finalement de l'azote et de l'acide chlorhydrique, et cela à une température à laquelle le chlorure d'azote ne saurait exister.

En second lieu, toutes les tentatives effectuées jusqu'à présent pour obtenir un composé renfermant 4 équivalents d'hydrogène pour 1 équivalent d'azote ont échoué de la manière la plus complète, encore bien qu'on se soit placé dans les circonstances les plus favorables pour en réaliser la production. On peut faire à cette dernière objection une réponse aisée. N'admit-on pas l'existence de l'acide azotique anhydre bien longtemps avant qu'on parvînt à l'isoler? N'en est-il pas de même d'une foule de composés fonctionnant à la manière de corps simples, ou radicaux, dont je vous entretiendrai lorsque nous nous occuperons des matières organiques, et qu'on isola successivement après les avoir considérés comme des êtres purement imaginaires, ce qui, en diminuant le nombre des hypothèses, démontra la nécessité d'en faire pour arriver à des idées justes sur la nature des corps.

Quant à l'objection de M. Chevreul, elle subsiste dans toute sa force, et c'est elle qui s'est opposée jusqu'à présent à ce que l'ingénieuse théorie d'Ampère fût adoptée par tous les chimistes.

§ 131. Quant à l'ammonium, si jusqu'à présent on n'a pu réaliser sa production, s'il est impossible d'admettre sa formation dans le contact des gaz ammoniac et chlorhydrique, il est des faits

pleins d'intérêt qui permettent d'espérer qu'on pourra l'obtenir à l'état isolé dans un avenir plus ou moins rapproché.

Si l'on creuse, en effet, dans un morceau de sel ammoniac une petite cavité, dans laquelle on introduit quelques globules de mercure, puis qu'après en avoir préalablement humecté les parois on la dispose sur une lame de platine qu'on fait communiquer avec le pôle positif d'une pile, on remarque que, au moment où l'on fait plonger l'électrode négatif de la pile dans le mercure de la cavité, ce métal se gonfle et prend l'aspect d'une matière butyreuse, comme la plupart des amalgames métalliques.

Ce composé s'obtient plus simplement encore en chauffant quelques centimètres cubes de mercure avec un ou deux globules de potassium, et agitant cet amalgame après son refroidissement avec une dissolution de sel ammoniac; aussitôt la substance se boursoufle, occupant un volume 7 à 8 fois plus considérable que celui du mélange. L'analyse de ce composé très-instable a fait voir qu'il renfermait de l'azote, de l'hydrogène et du mercure, le premier de ces corps se trouvant à l'égard du second dans les rapports de 14 à 4 en poids, c'est-à-dire en équivalents :: 1 : 4.

Il n'y aurait donc rien d'improbable à ce que, de même que 1 équivalent d'azote peut former avec 2 équivalents de carbone un composé susceptible de fonctionner à la manière du chlore, de même aussi 1 équivalent de ce corps puisse former avec 4 équivalents d'hydrogène un véritable métal composé, fournissant, comme les métaux simples, des bases énergiques, et donnant comme eux naissance à une série nombreuse de composés intéressants.

CHAPITRE HUITIÈME.

PHOSPHORE.

Historique de la découverte du phosphore. — Propriétés physiques et chimiques de ce corps. — États polymorphes du phosphore. — Procédés employés pour son extraction et sa purification. — Applications.

PHOSPHORE. Éq. = 31 ou 387,5.

§ 132. A côté de l'azote vient se placer le phosphore, qui, tout en présentant avec ce corps des points de ressemblance incontestables, ainsi que nous le démontrerons plus tard, en diffère essentiellement par les affinités énergiques dont il est doué.

Le phosphore fut découvert, en l'année 1677, par un alchimiste de Hambourg nommé Brandt : c'est de l'urine qu'il parvint à l'extraire après plusieurs années d'un travail opiniâtre et repoussant; non pas qu'il cherchât à en retirer le phosphore ou quelque corps spécial, mais dans l'espoir d'y trouver cet agent philosophique et mystérieux qui devait posséder la propriété d'opérer la transmutation des métaux, c'est-à-dire de les changer tous en or, que l'on considérait alors comme le métal par excellence, comme le plus parfait d'entre eux, chimère que ne poursuivent plus aujourd'hui que quelques esprits malades.

On doit attribuer la découverte du phosphore à cette persuasion intime; car, pour donner une idée de la persévérance de Brandt, nous nous contenterons de dire qu'aujourd'hui même où l'on connaît la composition de l'urine, où l'on sait que le phosphore réside dans un sel qu'on y rencontre constamment, le phosphate ammoniaco-magnésien, malgré les procédés très-perfectionnés de préparation que nous avons à notre disposition, nous ne pourrions pas toujours à coup sûr retirer de cette sécrétion une proportion notable du phosphore qu'elle renferme.

Cette extrême difficulté permet d'expliquer comment cette substance ne put être préparée dès l'année de sa découverte, et comment son mode d'extraction resta si longtemps ignoré. Brandt, en possession d'un procédé de préparation, offrit à Kunckel, alchimiste allemand, de le lui vendre; celui-ci s'associa un nommé Kraft, qui se rendit aussitôt à Hambourg, et, émerveillé des propriétés de cette substance, acheta pour lui seul un secret qui devait devenir leur commune propriété.

Kunckel ne se tint pas pour battu néanmoins, et, grâce à des efforts persévérants, il parvint bientôt, de son côté, à préparer du phosphore auquel il donna son nom.

Boyle, bien connu par ses recherches physiques et chimiques, arrivait de son côté au même résultat; mais ces divers procédés furent tenus secrets jusqu'en 1737, époque à laquelle le gouvernement français fit l'achat d'un procédé qui fut expérimenté par Hellot, Geoffroy, Duhamel et Dufay : leur travail fut couronné de succès, mais il ne donnait que des quantités tellement faibles de matière, que ce corps fût resté sans nul doute un simple objet de curiosité si Scheele et Gahn n'eussent démontré que la charpente osseuse des animaux renfermait une proportion considérable de phosphate de chaux, d'où maintenant on extrait tout le phosphore consommé dans les arts et dans nos laboratoires.

§ 133. A l'état de pureté, ce corps est solide et sans saveur sensible; son odeur est alliacée. L'ongle le raye facilement. Sa couleur est variable, tantôt presque nulle, tantôt ambrée, tantôt noire, tantôt enfin d'un beau rouge violacé. C'est donc un corps essentiellement polymorphe.

Le phosphore est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther, plus encore dans les huiles grasses et volatiles; mais son meilleur dissolvant est, sans contredit, le sulfure de carbone. Ce dernier l'abandonne par l'évaporation sous la forme de dodécaèdres rhomboïdaux.

La densité du phosphore incolore et transparent varie entre 1,82 et 1,84, d'après les expériences récentes de M. Schroetter. Il fond à 44°,2 suivant M. Desains, et bout à 290 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,32; par suite, 1 litre de cette vapeur pèse $5^{gr},586$. Son équivalent, rapporté à l'hydrogène, est représenté par le nombre 31.

Le phosphore le plus pur, incolore et transparent, étant conservé sous l'eau privée d'air devient promptement opaque à la lumière diffuse. La surface seule est recouverte de cette matière farineuse, les parties centrales conservent toute leur transparence, à moins toutefois que l'expérience ne soit prolongée pendant un temps considérable. Cette poussière blanche n'est autre chose que du phosphore pur, qui s'est divisé spontanément en une multitude de petites parcelles qui présentent une apparence cristalline. Cette modification paraît due à un déplacement dans les molécules, analogue à celui qu'on observe dans le soufre.

Lorsque le phosphore est chauffé à une température supérieure à celle de sa fusion, puis refroidi d'une manière brusque, il devient subitement noir; c'est encore du phosphore pur, qui reprend par la fusion et un refroidissement lent sa couleur et sa transparence primitives.

§ 134. Le phosphore exposé à la lumière solaire se colore en rouge; on a cru fort longtemps que cette coloration tenait à la formation d'un oxyde du phosphore. Berzelius émit le premier l'opinion que c'était une modification allotropique de ce corps, et non le résultat d'une combinaison. Ce qui tendait à le prouver, du reste, d'une manière incontestable, c'est que cette modification se produit dans le vide barométrique, ainsi que dans des gaz dépourvus d'oxygène. Enfin M. Schroetter a montré de la façon la plus évidente que le corps rouge n'est autre chose que du phosphore amorphe, qui est au phosphore cristallisé ce que le charbon amorphe est au graphite ou au diamant.

Il parvint à produire ce phosphore rouge en opérant de la façon suivante : il remplit de phosphore ordinaire cinq ou six boules soufflées dans un tube en verre qui se recourbe et vient s'engager sur le mercure, puis il fit passer à travers cet appareil maintenu à une température de 235 à 250 degrés un courant d'acide carbonique desséché. A la température de 215 degrés, la transformation pourrait encore se produire, mais elle serait beaucoup plus lente. Il faudrait bien se garder, d'une autre part, d'employer une chaleur supérieure à 250 degrés, car, au delà de ce terme, le phosphore amorphe repasserait à l'état de phosphore ordinaire.

M. Schroetter a constaté qu'après le refroidissement il n'y avait pas eu la moindre absorption de gaz : ce corps rouge n'est donc

qu'une modification particulière du phosphore ordinaire. Cette opération, même prolongée pendant plusieurs jours, ne donne pas du phosphore rouge complétement pur ; pour le débarrasser du phosphore qui n'a pas éprouvé cette transformation, il faut recourir à l'emploi du sulfure de carbone, qui jouit de la propriété de dissoudre ce dernier, tandis qu'il n'exerce aucune action dissolvante sur le phosphore amorphe. La matière brute réduite en poudre ayant été traitée par cet agent jusqu'à complet épuisement, on jette le liquide sur un filtre qu'on a soin de maintenir plein tant qu'il retient du phosphore dissous. Cette précaution est indispensable, ce qui se conçoit sans peine, car si du phosphore ordinaire se déposait à la surface du papier par suite de l'évaporation du liquide, ce corps étant dans un grand état de division s'enflammerait infailliblement à l'air. Pour purifier complétement le phosphore amorphe, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse d'une densité de 1,3 ; on le lave ensuite avec de l'eau pure, puis avec de l'eau aiguisée d'acide azotique, et finalement avec de l'eau pure.

Ce phosphore rouge possède des affinités beaucoup plus faibles que le phosphore ordinaire ; il se combine, en effet, aux différents corps avec une énergie bien moindre que ce dernier. C'est ainsi qu'on peut le conserver à l'air sans qu'il éprouve la moindre altération ; l'oxygène ne peut même s'y combiner que vers 260 degrés, température à laquelle il reprend son état primitif. Il ne répand aucune lueur dans l'obscurité lorsqu'on le maintient à la température ordinaire ; mais lorsqu'on le chauffe à une température voisine de celle de sa combustion, il commence à répandre une faible lueur : il perd cette propriété par le refroidissement.

Le phosphore ordinaire et le phosphore amorphe constituent sans contredit l'un des cas d'isomérie les plus curieux que nous offre la science. Les différences dans les propriétés physiques et dans la manière d'être avec les réactifs sont certes plus grandes que celles qu'on observe entre beaucoup de corps simples différents ; et elles sont telles, il faut l'avouer, que l'identité des deux substances ne saurait être démontrée que par celle des composés qu'elles produisent.

Le tableau suivant résume du reste parfaitement les différences que présente cette curieuse modification comparativement avec le phosphore ordinaire.

Digitized by Google

PHOSPHORE ROUGE.	PHOSPHORE ORDINAIRE.
Rouge écarlate	Incolore.
Amorphe.	Cristallisable.
Densité sensiblement égale à 2.	Densité variant entre 1,82 et 1,84.
Chaleur spécifique = 0,1698.	Chaleur spécifique = 0,1887.
Insoluble dans le sulfure de carbone, les huiles essentielles et les huiles grasses.	Très-soluble dans le sulfure de carbone; soluble dans les huiles grasses et volatiles.
A peine altérable à l'air et non phosphorescent.	Immédiatement altérable à l'air et phosphorescent.
Inflammable au-dessus de 250 degrés.	Inflammable vers 60 degrés.
Chauffé vers 2[illegible]0 degrés dans le vide ou dans un gaz inerte, repasse à l'état de phosphore ordinaire.	Bout à 290 degrés.
Se combine avec le soufre à + 23[illegible] degrés	Se combine avec le soufre vers la température de fusion de ce corps, avec explosion
Inodore.	Odeur particulière et caractéristique.
Non délétère.	Très-délétère.

Au point de vue des applications, il peut être fort utile; sa faible combustibilité, son peu d'hygrométricité, permettent, en effet, d'en tirer un parti très-avantageux dans la fabrication des allumettes chimiques, en diminuant les dangers que présente toujours l'emploi du phosphore ordinaire.

§ 135. L'affinité du phosphore pour l'oxygène est très-considérable. Chauffé à 60 degrés environ, il s'enflamme dans ce gaz en développant une grande chaleur et répandant une vive lumière, ce qui tient à ce que la chaleur produite est appliquée à porter à l'incandescence le produit de la combustion, qui est un corps solide, l'acide phosphorique. C'est en raison de cette grande inflammabilité que le phosphore est d'un maniement si dangereux; de là la nécessité de conserver ce corps dans des vases remplis d'eau et de ne le manier qu'au milieu de ce liquide.

Si l'on place du phosphore dans une cloche courbe sur le mercure, et qu'on fasse arriver sur ce corps préalablement fondu du gaz oxygène, bulle à bulle, chacune d'elles détermine l'apparition d'un éclair; il se forme dans cette circonstance une grande quantité d'une matière rouge. Cette substance, qu'on a considérée pendant longtemps comme de l'oxyde de phosphore, paraît n'être autre chose que du phosphore amorphe produit par la haute température que développe l'oxydation d'une partie de ce corps. Celle-ci, tapissant les parois du verre, diminue graduellement l'éclat de la lumière en raison de sa couleur et de son opacité. Si

l'on fond du phosphore sous l'eau, puis qu'on fasse arriver au milieu du corps en fusion de l'oxygène bulle à bulle, on observe encore, comme dans l'expérience précédente, un dégagement de lumière très-intense, bien qu'on opère au milieu d'un liquide; on constate encore dans cette circonstance la formation de la matière rouge dont nous avons signalé plus haut la production.

Exposé à l'air libre, le phosphore brûle lentement, répand des fumées blanches, et paraît lumineux dans l'obscurité. C'est à cette propriété qu'il doit le nom qui sert à le désigner, ce nom signifiant en effet *porte-lumière*. Si l'on prolonge pendant un temps suffisant l'exposition du phosphore à l'air humide, ce corps finit par disparaître en se transformant en une liqueur fortement acide. Celle-ci n'est autre chose que de l'acide phosphoreux, qui s'est dissous dans la vapeur aqueuse de l'atmosphère qu'il a condensée. On voit donc que, suivant que le phosphore éprouve la combustion vive ou la combustion lente, il donne naissance à deux produits essentiellement distincts.

Lorsque, au lieu d'abandonner un bâton de phosphore au contact de l'air, on l'introduit dans une cloche remplie de gaz oxygène pur, il semblerait que la combustion doive s'effectuer avec plus d'énergie; cependant, dans cette circonstance, on n'observe aucune fumée blanche. Si l'on opère à froid et à la pression ordinaire, on n'aperçoit aucune lumière dans l'obscurité; il ne se produit donc aucune combinaison. Si l'on diminue la pression dans le vase qui contient l'oxygène en le faisant communiquer avec une machine pneumatique, on peut s'assurer qu'à mesure que le gaz se raréfie, le phosphore émet une lumière de plus en plus vive; on obtient un résultat semblable en ajoutant à l'oxygène une quantité d'azote égale à celle que renferme l'air ordinaire. Il en serait de même en remplaçant l'azote par tout autre gaz inerte. La différence d'action qu'on observe entre l'oxygène et l'air à l'égard du phosphore à de basses températures, devient alors facile à expliquer, l'azote ne servant ici qu'à délayer l'oxygène.

Lorsqu'on trace avec du phosphore des traits sur une muraille, ceux-ci restent lumineux jusqu'à la disparition complète du phosphore, ce qui tient, comme nous venons de le voir, à la combustion lente de ce corps.

§ 136. Le phosphore s'extrayait autrefois de l'urine, ainsi que

nous l'avons dit en commençant; ce procédé, qui est long, pénible, dispendieux et qui de plus donne fort peu de produits, est entièrement abandonné depuis que Gahn a démontré l'existence d'une grande quantité de phosphore dans les os des animaux à l'état de phosphate de chaux. C'est, en effet, des os qu'on retire le phosphore depuis plus d'un demi-siècle, à l'aide d'opérations que nous allons décrire sommairement.

Les os de tous les animaux se composent de deux substances distinctes : l'une d'origine organique susceptible de se convertir en gélatine sous l'influence de la chaleur et de l'eau, à laquelle on a donné le nom d'*osséine*; l'autre de nature minérale formée, pour la majeure partie, de phosphate de chaux basique accompagné d'une certaine quantité de carbonate de chaux. Lorsqu'on brûle ces os au contact de l'air, la matière organique se détruit en se transformant en produits gazeux, et l'on obtient finalement une cendre blanche qui ne renferme que du phosphate et du carbonate de chaux. C'est de cette cendre d'os qu'on extrait le phosphore en la soumettant aux manipulations que nous allons décrire.

Les os ainsi débarrassés des matières organiques qu'ils contiennent sont écrasés ou broyés, puis traités par une quantité d'eau capable de former une bouillie fort liquide; on ajoute alors de l'acide sulfurique, et pour 3 parties de poudre d'os on prend, en général, 2 parties d'acide, qu'on verse avec précaution dans la bouillie précédente, en ayant soin d'agiter sans cesse. Si la liqueur s'épaissit trop, on rajoute de l'eau, puis on jette le tout sur une toile, en ayant soin d'exprimer le résidu dans le but de perdre le moins possible de liquide.

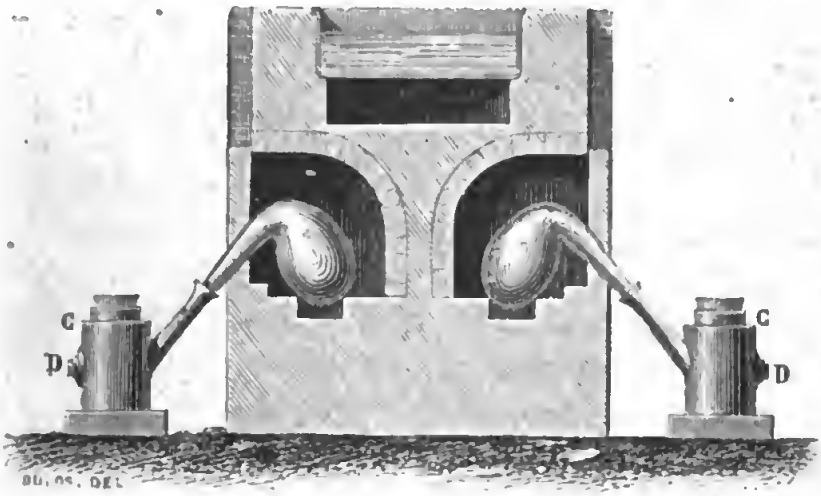
Examinons ce qui s'est passé dans l'opération précédente : 3 équivalents d'acide sulfurique sont intervenus dans la réaction, 2 ont réagi sur le phosphate de chaux, et le troisième sur le carbonate. L'équation suivante va nous faire saisir immédiatement le résultat de ces changements :

$$\begin{aligned} &CaO, CO^2 + 3(CaO\,PhO^5) + 3SO^3HO \\ &= 3(CaO, SO^3) + CO^2 + (2HO, CaO)PhO^5. \end{aligned}$$

Le sulfate de chaux reste sur la toile, tandis que le liquide qui s'écoule retient en dissolution du phosphate acide de chaux. On l'évapore dans une bassine; quand la matière a acquis une con-

sistance sirupeuse, on la mêle avec une quantité convenable de poussier de charbon, on dessèche ensuite complétement le mélange, puis on calcine le tout dans une cornue de grès, à laquelle on adapte une allonge et un récipient, en reliant entre elles avec du plâtre les diverses parties de l'appareil (*fig.* 55).

Fig. 55.



On chauffe progressivement la cornue, jusqu'à ce qu'elle ait acquis la température du rouge vif, et l'on soutient le feu deux heures au moins, tant que par le tube D se dégagent des gaz inflammables. Ces gaz sont de l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, de l'hydrogène phosphoré, puis de la vapeur de phosphore entraînée par le courant gazeux; il faut avoir soin que le tube de l'allonge plonge à peine dans l'eau du flacon C, sans quoi, le feu s'éteignant à la fin de l'opération, le liquide remonterait dans la cornue qu'il briserait infailliblement. On peut représenter par une équation la réaction qui s'est passée dans cette deuxième partie de l'opération :

$$5\,C + 2\,(CaO\,PhO^5) = 5\,CO + 2\,(CaO)\,PhO^5 + Ph.$$

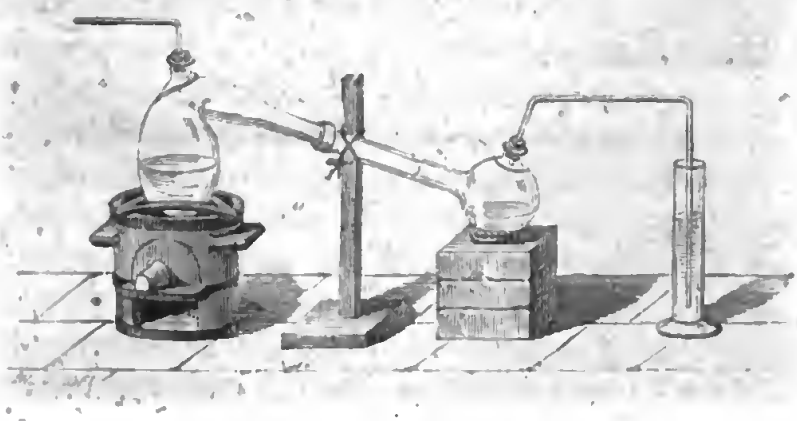
Le phosphore entraîné par la distillation forme au fond de l'eau du flacon C un dépôt qui se présente sous la forme d'une poudre rouge mêlée quelquefois d'un peu de charbon : pour le purifier, on le comprime dans une peau de chamois avec laquelle on forme un nouet fortement serré. Si l'on plonge ce nouet dans de l'eau chauffée à 50 ou 60 degrés, puis qu'on le presse fortement avec une pince

plate, le phosphore s'en écoulera complétement débarrassé des corps qui en altéraient la pureté. On l'aspire alors dans des tubes de verre légèrement coniques qu'on plonge aussitôt dans de l'eau froide, en ayant soin d'en boucher une des extrémités avec le doigt. On l'obtient ainsi sous la forme de baguettes cylindriques d'un petit diamètre, telles que l'exige le commerce.

§ 137. Le phosphore ainsi préparé n'étant pas suffisamment pur, on le débarrasse de la petite quantité de substances étrangères qu'il pourrait encore retenir au moyen de la distillation. Cette opération exige quelques précautions, en raison des dangers que présente la grande inflammabilité du phosphore.

On peut, à cet effet, employer l'une des deux méthodes suivantes: La première (*fig.* 56) consiste à faire communiquer la cornue

Fig. 56.

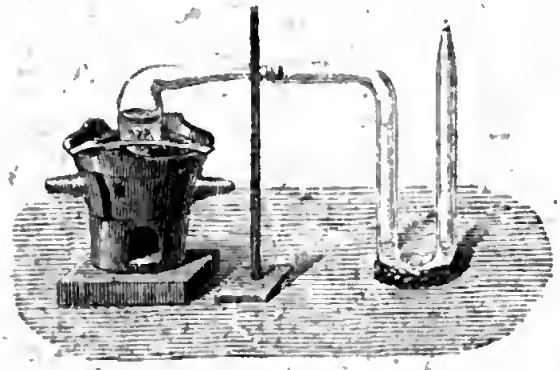


dans laquelle on introduit le phosphore, avec un appareil qui fournit du gaz hydrogène; on adapte, en outre, à la tubulure du récipient, dans lequel viennent se condenser les vapeurs de phosphore, un tube recourbé qui doit plonger de quelques millimètres dans une éprouvette contenant de l'eau. De cette façon, on interrompt toute communication avec l'atmosphère extérieure. Lorsque l'air de l'appareil est expulsé d'une manière complète et remplacé par de l'hydrogène, on chauffe avec précaution le fond de la cornue, la distillation marche alors avec régularité, sans qu'on ait à redouter aucun inconvénient.

La seconde méthode (*fig.* 57) consiste à placer dans une petite cornue de verre le phosphore à distiller, en proportion telle, qu'il occupe à l'état fondu les $\frac{2}{3}$ environ de sa capacité. On engage en-

suite le col dans un tube en U, d'un diamètre assez large, au fond duquel on introduit une quantité d'eau suffisante pour remplir la courbure, afin d'intercepter la communication entre l'air extérieur et l'atmosphère de la cornue. Les choses étant ainsi disposées, on chauffe cette dernière à l'aide de quelques charbons, le phosphore fond, une petite quantité brûle aux dépens de l'oxygène de l'air contenu préalablement dans le tube et dans la cornue, ne laissant plus que de l'azote pur, au milieu duquel la distillation du phosphore s'effectue. Ce corps se condense sous la forme d'une huile pesante au fond de l'eau du récipient, qu'on doit avoir soin d'entretenir pendant toute la durée de l'opération à la température de 45 à 50 degrés. On voit, d'après cette disposition, que le tube en U fonctionne à la fois comme récipient et comme tube de sûreté.

Fig. 57



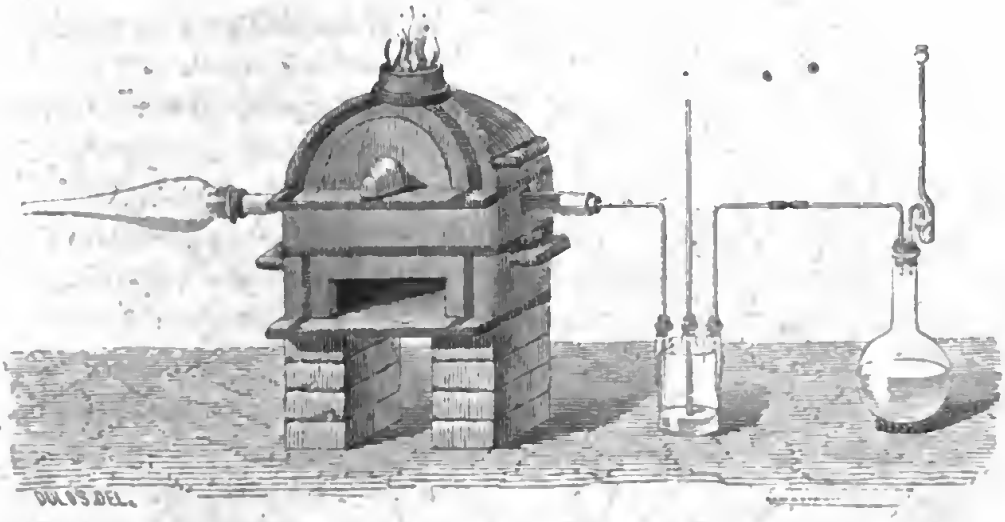
§ 138. Il y a quelques années, un jeune chimiste, M. Cary-Mantrand, a proposé d'extraire le phosphore des os calcinés, par un procédé qui n'exigerait pas des manipulations aussi longues que le précédent, et qui présenterait en outre l'avantage de donner tout le phosphore que renferme le phosphate, résultat auquel ne conduit pas le procédé qu'on suit ordinairement.

Il fait passer tout simplement un courant d'acide chlorhydrique dans un tube en verre (*fig.* 58) chauffé au rouge et renfermant la poudre d'os mêlée à son poids de charbon. Il se forme du chlorure de calcium et de l'acide phosphorique qui se réduit en phosphore par le contact du charbon : le chlorure de calcium fond et reste dans le tube, le phosphore distille. Jusqu'à présent, l'industrie n'a point encore utilisé cette réaction.

§ 139. Le phosphore, en raison de sa facile combustibilité, fut employé, à une certaine époque, pour confectionner des briquets, dits *briquets phosphoriques*. Ceux-ci consistaient en un petit cylindre de plomb, contenant une certaine quantité de phosphore, qu'on bouchait bien hermétiquement après avoir toutefois touché la

surface de ce corps avec un fer chaud. On donnait ainsi naissance

Fig. 88



à du phosphore rouge très-divisé qui, se mêlant au phosphore ordinaire et le divisant, augmentait sa combustibilité. En détachant une petite quantité de ce phosphore à l'aide d'une friction exercée à sa surface par une allumette soufrée, puis frottant sur un liége ou sur un morceau de bois, cette dernière ne tardait pas à s'enflammer. On a renoncé depuis longtemps à l'emploi de ces briquets, qui, d'une part, sont d'un maniement dangereux, et, d'une autre, sont promptement mis hors de service.

Aujourd'hui le phosphore mélangé avec des sels qui abandonnent facilement de l'oxygène, tels que le chlorate ou l'azotate de potasse, sert à fabriquer des *allumettes chimiques*, qui prennent feu par la simple friction.

Pour obtenir la pâte qui sert à les préparer, on commence par se procurer du phosphore en poudre fine, résultat auquel on parvient en fondant du phosphore sous l'eau chauffée à 50 degrés environ, puis agitant constamment le liquide jusqu'à ce que sa température soit redescendue au-dessous de celle de la fusion de ce corps : celui-ci se réduit par l'agitation en une foule de petits globules qui, après la solidification, forment une poudre très-divisée. Si l'on a préalablement ajouté à l'eau du chlorate ou de l'azotate de potasse, puis une matière colorante, telle que du minium ou du bleu de Prusse, et enfin une matière gommeuse, on

obtient une pâte dans laquelle on plonge l'extrémité soufrée d'allumettes ordinaires, on les transforme ainsi en allumettes chimiques. En frottant cette extrémité sur un corps dur, le phosphore prend feu, enflamme le soufre, et bientôt la matière ligneuse elle-même.

On a, dans ces derniers temps, essayé de remplacer le phosphore ordinaire par le phosphore amorphe dans la confection des allumettes à friction. Cette substitution présente le double avantage d'écarter les causes d'incendie d'une part, et, de l'autre, de proscrire une substance qu'on a trop fréquemment employée dans ces dernières années comme moyen d'empoisonnement en raison de la facilité avec laquelle on peut se la procurer.

§ 140. Le phosphore joue dans l'économie des animaux et des plantes un rôle des plus importants. Les céréales ne sauraient se développer dans un terrain exempt de phosphates. La charpente osseuse de tous les animaux en contient des proportions considérables; on le trouve également dans les nerfs, dans la substance cérébrale et dans la plupart des matières animales.

Digitized by Google

CHAPITRE NEUVIÈME.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Combinaisons du phosphore avec l'oxygène. — Acide phosphorique anhydre, préparation et propriétés de ce composé. — Divers états d'hydratation de l'acide phosphorique; préparation et propriétés de ces différents hydrates. — Composition de l'acide phosphorique. — Acide phosphoreux; divers modes de préparation; propriétés et préparation. — Acide hypophosphoreux.

§ 141. Le phosphore forme avec l'oxygène trois combinaisons acides bien définies. On avait admis en outre l'existence d'une combinaison neutre qu'on désignait sous le nom d'*oxyde de phosphore;* il est bien démontré maintenant que cette substance, de couleur rougeâtre, n'est autre chose que la variété polymorphique du phosphore que nous avons examinée § 134.

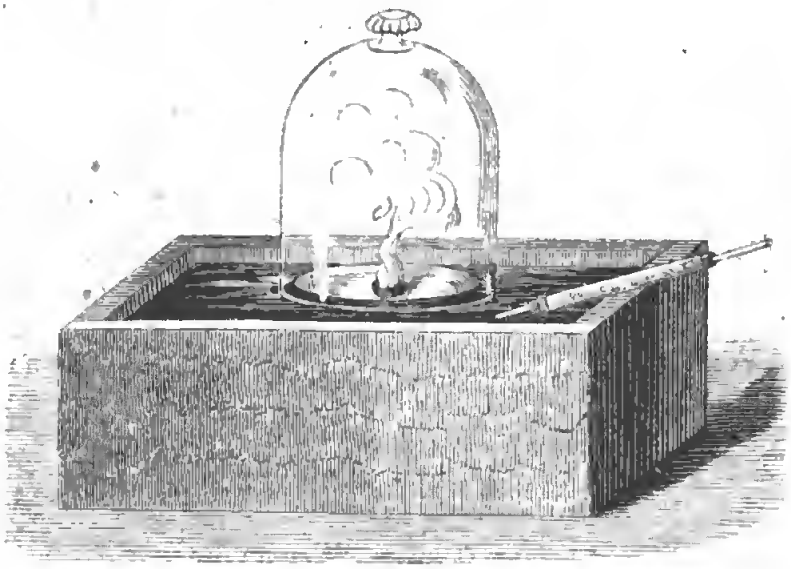
L'acide phosphorique est le plus stable de ces composés; les deux autres acides sont facilement ramenés à cet état sous une foule d'influences. C'est pour cette raison que nous commencerons l'étude des combinaisons oxygénées du phosphore par celle de l'acide phosphorique.

ACIDE PHOSPHORIQUE. Éq. = 71 ou 887,5.

L'acide phosphorique existe à l'état anhydre et en combinaison avec l'eau. On l'obtient sous la première forme en brûlant du phosphore dans l'oxygène ou dans l'air secs. A cet effet, on place sur une assiette une cloche de verre (*fig.* 59) de plusieurs litres de capacité, dont on a desséché l'air intérieur en y laissant séjourner pendant plusieurs heures des fragments de chaux vive disposés dans une soucoupe qui repose sur l'assiette. Lorsque l'air de la cloche est desséché d'une manière complète, on enlève la soucoupe pour la remplacer par une petite capsule dans laquelle

on introduit un fragment de phosphore auquel on met le feu. La

Fig. 59.



combustion, une fois commencée, continue tant qu'il reste sous la cloche une suffisante quantité d'oxygène. Il se développe d'abondantes fumées blanches qui se condensent bientôt sur les parois de la cloche ainsi que sur l'assiette, sous la forme de flocons blancs semblables à de la neige. Pour pouvoir conserver ce produit, il faut rassembler ces flocons aussi rapidement que possible à l'aide d'une spatule et les renfermer dans un flacon à l'émeri bien desséché.

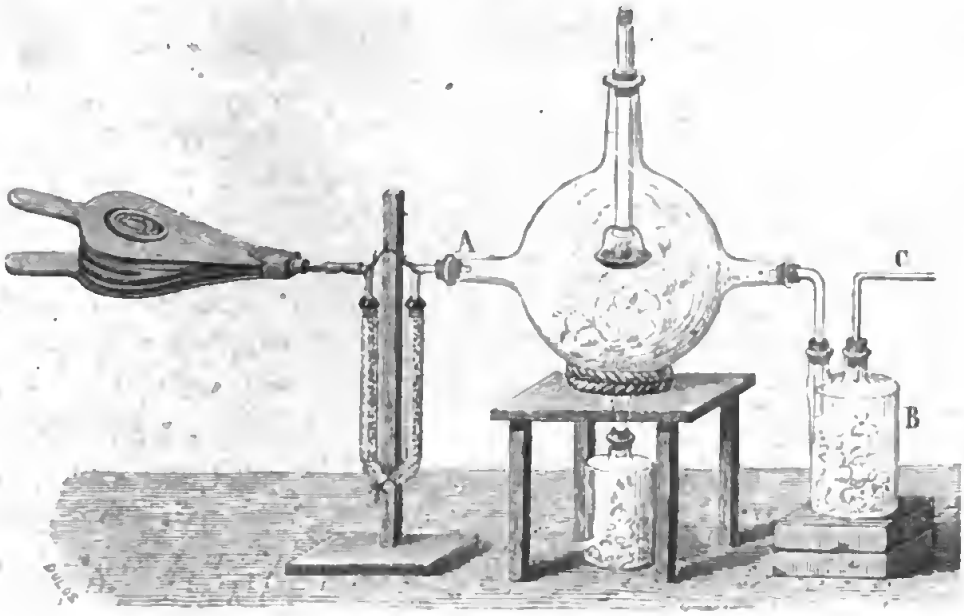
Ce procédé ne permettant d'obtenir que de petites quantités d'acide phosphorique anhydre, M. Delalande imagina plus tard un appareil qui permet de rendre l'opération continue, et, par suite, d'en produire des proportions considérables.

Ce procédé consiste dans l'emploi d'un grand ballon de 12 à 15 litres de capacité, muni de trois tubulures.

L'ouverture supérieure donne passage à un tube de porcelaine soutenant au milieu du ballon une coupelle en terre au moyen de fils de fer : la tubulure A (*fig.* 60) réunit le ballon à un tube en U rempli de chlorure de calcium ou de ponce imbibée d'acide sulfurique pour dessécher l'air qui doit pénétrer dans l'appareil ; l'autre tubulure communique par l'intermédiaire d'un tube avec un flacon B dans lequel se condenseront les dernières parties d'acide phosphorique entraînées par le courant gazeux.

Pour faire passer de l'air dans l'appareil, on peut adapter un

Fig 60.



flacon à écoulement au tube C du flacon B; mais il est plus convenable d'insuffler de l'air au moyen d'un soufflet, qu'on relie au tube desséchant par une ligature en caoutchouc : le courant d'air est plus vif et l'on obtient de meilleurs résultats. Quand on veut commencer l'opération, on fait tomber un premier fragment de phosphore dans la coupelle par le tube de porcelaine; on descend une tige chaude qui l'enflamme ou mieux on laisse tomber un fragment de charbon rouge, on bouche le tube et l'on souffle : aussitôt une neige abondante d'acide phosphorique se dépose, et l'on peut en obtenir ainsi de grandes quantités en ayant soin de rajouter toutes les cinq ou six minutes du phosphore et d'entretenir un courant d'air rapide. Pour pouvoir le conserver, on l'emmagasine dans des flacons à l'émeri qui doivent former bien hermétiquement.

§ 142. L'acide phosphorique obtenu de la sorte est anhydre; il se présente sous la forme d'une matière blanche offrant l'aspect de la neige, qui s'agrége facilement sous la pression : abandonné pendant quelques instants au contact de l'air, il tombe promptement en déliquescence. Projeté dans l'eau, ce corps se dissout rapidement en faisant entendre un sifflement semblable à celui que produit un fer rouge qu'on plonge dans ce liquide. L'affinité de l'acide

phosphorique anhydre pour l'eau est telle, qu'une fois combiné avec elle il ne peut plus l'abandonner. On peut le chauffer, en effet, aux températures les plus élevées sans que l'eau se dégage : le seul phénomène qu'on observe est la volatilisation de l'acide phosphorique hydraté.

§ 143. L'acide phosphorique peut former avec l'eau trois hydrates définis qui présentent des propriétés très-remarquables. Ces trois composés peuvent être représentés par les formules

PhO^5, HO, acide monohydraté ou *acide métaphosphorique*,
PhO^5, 2 HO, » bihydraté ou *acide pyrophosphorique*,
PhO^5, 3 HO, » trihydraté ou *acide phosphorique*.

Nous avons vu précédemment que l'acide azotique forme avec l'eau deux combinaisons définies dont la composition est représentée par les formules

$$AzO^5, HO,$$
$$AzO^5, 4\,HO.$$

Nous verrons bientôt que l'acide sulfurique de son côté donne naissance à trois hydrates parfaitement déterminés qui correspondent à ceux que forme l'acide phosphorique et dont la composition est exprimée par les formules

$$SO^3, HO,$$
$$SO^3, 2\,HO,$$
$$SO^3, 3\,HO.$$

Or, vient-on à mettre l'un des hydrates d'acide azotique avec une même base, on n'obtient qu'un seul composé représenté par la formule générale

$$AzO^5, MO.$$

Pareillement, les trois hydrates d'acide sulfurique ne fournissent qu'un seul et même sel, lorsqu'on les fait réagir sur une base donnée ; dans ces divers cas, on obtient toujours le composé

$$SO^3, MO.$$

Les hydrates d'acide phosphorique vont nous offrir des résultats essentiellement différents, qui établissent une distinction des plus nettes entre ces composés et les précédents. Ainsi, suivant que nous

mettrons en présence d'une même base, de la soude par exemple, l'un ou l'autre des hydrates précédents, nous obtiendrons des sels qui ne se ressembleront en aucune façon. Le premier de ces hydrates ne donne, en effet, qu'un seul sel représenté par la formule

$$PhO^5, NaO.$$

Le deuxième pourra fournir deux sels dont la composition sera représentée par les formules

$$PhO^5, 2NaO,$$

et

$$PhO^5 (NaO, HO).$$

Enfin le troisième hydrate pourra donner naissance à trois sels dont les formules seront

$$PhO^5, 3NaO$$
$$PhO^5, (2NaO, HO),$$
$$PhO^5, (NaO, 2HO).$$

On voit par là que dans les différents hydrates d'acide phosphorique l'eau joue le rôle d'une véritable base, susceptible d'être remplacée, soit partiellement, soit en totalité, par une base minérale, tandis que dans les divers hydrates d'acide azotique ou d'acide sulfurique, il n'y a qu'un seul équivalent d'eau qui soit susceptible d'être remplacé par une base minérale et qui joue le même rôle qu'elle.

Ne pourrait-on pas admettre d'après cela que l'acide phosphorique soit susceptible de se constituer sous trois états isomériques dans lesquels il deviendrait apte à fixer des quantités d'eau différentes et, par suite, à former des composés distincts doués de propriétés bien définies? Dans chacun de ces hydrates l'eau jouerait un rôle particulier, essentiel à leur constitution, ce produit pouvant être remplacé par des quantités de base équivalentes.

Ces trois hydrates forment donc, à proprement parler, trois acides distincts; ils constituent trois groupements moléculaires bien définis : les deux premiers étant susceptibles de persister pendant longtemps au contact d'une grande masse d'eau, le troisième pouvant s'y conserver d'une manière indéfinie et constituant par conséquent le terme le plus stable de la série.

On devait dès lors s'attendre à trouver dans ces différents hydrates des caractères très-nets susceptibles de les différencier et, par suite, de les faire reconnaître avec facilité; c'est précisément ce que l'expérience confirme.

Ces divers hydrates possèdent, en effet, des caractères très-tranchés qui permettent d'en constater l'existence de la façon la plus nette; ces caractères sont les suivants :

	Albumine.	Azotate d'argent.	Chlorure de barium
$PhO^5 HO$...	Précipitée,	Précipité blanc,	Précipité blanc;
$PhO^5 2HO$...	Dissoute,	Précipité blanc,	Pas de précipité;
$PhO^5 3HO$..	Dissoute,	Précipité jaune,	Pas de précipité.

§ 144. On prépare ces différents hydrates à l'état de pureté par des procédés d'une très-grande simplicité dont nous allons donner une description sommaire.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE. Éq. = 80 ou 1,000.

L'acide phosphorique monohydraté, qu'on désigne encore sous le nom d'acide *métaphosphorique*, peut s'obtenir en faisant réagir l'eau sur l'acide anhydre PhO^5 : ce composé s'y dissout immédiatement avec violence; si l'on chauffe au rouge dans une capsule de platine la dissolution acide, l'excès d'eau se dégage et l'on obtient finalement une masse vitreuse qui constitue le corps $PhO^5 HO$ à l'état de pureté.

La calcination des autres hydrates donnerait également naissance à cet acide; l'action de la chaleur ramenant, en effet, toujours l'un et l'autre à l'état de monohydrate $PhO^5 HO$.

On prépare quelquefois enfin cet acide en calcinant du phosphate d'ammoniaque dans un creuset de platine; la base se dégage et laisse pour résidu de l'acide métaphosphorique. Ce procédé, très-économique du reste, a l'inconvénient de donner un acide renfermant toujours de petites quantités d'ammoniaque.

§ 145. La saveur de l'acide métaphosphorique est forte et caustique. Comme tous les acides énergiques, il fait passer la teinture de tournesol au rouge pelure d'oignon; il se dissout facilement dans l'eau, et donne une liqueur sirupeuse s'il est employé en proportions notables. Ce corps est très-déliquescent.

Il fond au rouge, et se laisse étirer en fils très-fins comme du verre fondu.

C'est un composé très-stable; la chaleur seule ne le détruit pas. Mêlé avec du charbon et fortement chauffé, il se volatilise avant de se décomposer; mais si l'on fait passer sa vapeur sur du charbon chauffé au rouge vif, il se décompose intégralement, et l'on obtient de l'oxyde de carbone et du phosphore qui se dégagent à l'état gazeux. Nous avons déjà vu, dans le chapitre précédent, § 136, que ce corps simple pouvait être obtenu d'une manière plus commode au moyen de la réaction du charbon sur le phosphate acide de chaux à une température élevée.

A une température très-haute, l'hydrogène peut aussi décomposer l'acide phosphorique.

Le potassium opère facilement la destruction de l'acide phosphorique à l'aide de la chaleur. Le métal s'oxyde aux dépens de l'oxygène d'une partie de l'acide, et passe à l'état de potasse; de là formation d'un phosphate alcalin, tandis que le phosphore mis à nu se combine à l'excès de potassium en produisant un phosphure. Ce dernier, mis en contact avec l'eau, la décompose immédiatement en laissant dégager un gaz formé d'hydrogène et de phosphore qui s'enflamme spontanément à l'air.

Comme l'acide métaphosphorique ne se volatilise qu'à une très-haute température et que son affinité pour les bases est très-énergique, il s'ensuit qu'il peut chasser de leurs combinaisons tous les acides qui se volatilisent à une température inférieure à celle du rouge.

ACIDE PHOSPHORIQUE. Éq. = 98 ou 1225,0.

§ 146. L'acide à 3 équivalents d'eau, qui n'est autre que l'acide phosphorique ordinaire, peut s'obtenir avec la plus grande facilité, soit en décomposant par un excès d'eau le perchlorure de phosphore $PhCl^5$, soit en faisant bouillir le phosphore avec de l'acide azotique.

Dans le premier cas, on fait tomber de l'eau par petites portions sur le chlorure $PhCl^5$; il se produit une forte élévation de température, de l'acide chlorhydrique se dégage en abondance, et la liqueur renferme un mélange d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique : l'évaporation du liquide obtenu à une température su-

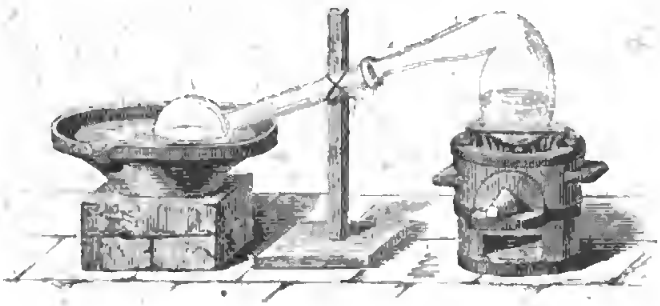
périeure à 110 ou 115 degrés permet de se débarrasser de l'acide chlorhydrique.

La réaction qui se passe peut se représenter par l'équation suivante :

$$PhCl^5 + 8HO = PhO^5, 3HO + 5HCl.$$

La deuxième méthode s'emploie plus fréquemment. On place dans une cornue de verre, dont le col pénètre dans le col d'un récipient bitubulé (*fig.* 61), du phosphore et de l'acide azotique

Fig. 61.



étendu de son volume d'eau, puis on porte lentement à l'ébullition; des vapeurs rouges annoncent bientôt l'oxydation du phosphore qui disparaît peu à peu. Quand sa dissolution est complète, on retire le liquide de la cornue, et on l'évapore dans une capsule de platine parce que cet acide en dissolution concentrée attaque et corrode le verre avec assez de facilité. Il est important d'étendre l'acide azotique de son volume d'eau, sans quoi l'oxydation serait trop rapide, et l'action si brusque, que le verre pourrait se briser; dès lors l'opérateur courrait risque d'être grièvement blessé.

La dissolution sirupeuse d'acide phosphorique étant abandonnée à elle-même laisse déposer des cristaux bien définis, d'après les observations de M. Peligot.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE. Éq. = 89 ou 1112,5.

§ 147. S'il est facile d'obtenir directement les deux combinaisons

$$PhO^5, HO$$

et

$$PhO^5, 3HO.$$

il n'en est plus de même pour la combinaison intermédiaire; on y parvient toutefois en opérant de la manière suivante :

On rencontre en abondance dans le commerce un sel désigné sous le nom de *phosphate de soude*, qui possède la composition

$$PhO^5\,2NaO + 25HO,$$

et dont la constitution réelle doit être représentée par

$$PhO^5(2NaO, HO) + 24HO$$

Ce sel se rattacherait à l'acide phosphorique ordinaire ou trihydraté, dans lequel 2 équivalents d'eau basique seraient remplacés par 2 équivalents de soude. Chauffé à une température qui ne dépasse pas 200 degrés, ce sel perd 24 équivalents d'eau, tout en conservant sa constitution, c'est-à-dire que redissous et abandonné à l'évaporation, on peut le reproduire doué de toutes ses propriétés primitives. Vient-on à le chauffer au rouge, le dernier équivalent d'eau se dégage, et la constitution du sel se trouve complétement changée.

En effet, ce dernier sel étant redissous dans l'eau, puis soumis à l'évaporation, fournit un produit essentiellement différent, et dont la composition peut être représentée par la formule

$$PhO^5,\ 2NaO + 10HO.$$

Ce nouveau sel correspond à l'acide phosphorique bihydraté ou *acide pyrophosphorique*. Vient-on à verser une dissolution d'azotate de plomb dans la dissolution du pyrophosphate, il s'y forme immédiatement un précipité blanc

$$PhO^5,\ 2PbO.$$

Si l'on met ce dernier en suspension dans l'eau, et qu'on fasse arriver dans le liquide un courant de gaz sulfhydrique, en ayant soin de faire intervenir ce gaz en excès, l'hydrogène de l'acide sulfhydrique prend la place du plomb, et on obtient d'une part de l'acide pyrophosphorique qui reste dissous, et du sulfure de plomb qui se précipite. On sépare ce dernier par le filtre, on obtient finalement l'acide pyrophosphorique pur, soit par l'évaporation spontanée, soit au moyen du vide.

Si l'opération est conduite avec soin, on peut encore, d'après M. Peligot, obtenir cet acide sous forme de cristaux.

§ 148. On rencontre un assez grand nombre de phosphates dans la nature. Exemples : phosphates de chaux, de fer, de manganèse, de magnésie, de soude, de potasse. Certains phosphates se rencontrent dans les animaux et les plantes. Exemples : phosphate de soude, phosphate ammoniaco-magnésien.

L'acide phosphorique est employé dans le traitement de la goutte et du rachitisme.

§ 149. La composition de l'acide phosphorique s'obtient en transformant un poids connu de phosphore en acide phosphorique au moyen de l'acide azotique. On met l'acide phosphorique en contact avec un excès d'oxyde de plomb, et on dessèche le phosphate de plomb produit. Si p représente le poids de l'oxyde de plomb et p' le poids du phosphate sec, $p' - p$ sera le poids de l'acide phosphorique formé, et, par suite, si nous désignons par π le poids du phosphore employé, $(p' - p - \pi)$ sera le poids de l'oxygène.

On obtient ainsi, pour la composition en centièmes :

Phosphore.....	43,94
Oxygène.....	56,06
	100,00

ACIDE PHOSPHOREUX. Éq. = 55 ou 687,5.

§ 150. Lorsque le phosphore brûle vivement dans l'air ou dans l'oxygène, il se transforme en acide phosphorique ; si la combustion a lieu à une basse température, il produit un acide différent, moins riche en oxygène, auquel on a donné le nom d'*acide phosphoreux*.

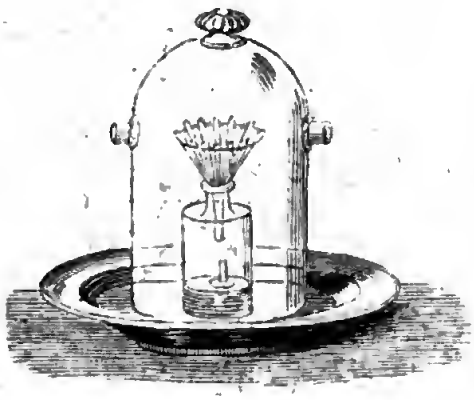
Introduit-on un fragment de phosphore dans un tube très-étroit dont l'une des extrémités est terminée en pointe effilée, tandis que l'autre communique avec un aspirateur à eau, règle-t-on l'écoulement de ce liquide de façon qu'il tombe goutte à goutte, l'air desséché n'arrivant au contact du phosphore que bulle à bulle changera ce corps en acide phosphoreux, lequel viendra se condenser, sous forme d'un sublimé pulvérulent, dans la partie antérieure du tube. Ce mode de préparation, qu'on doit à M. Stei-

Digitized by Google

nacher, donne de l'acide phosphoreux anhydre, sous la forme de flocons blancs volumineux. Ce produit est très-volatil et peut être très-facilement sublimé dans un gaz inerte. Il prend feu quand on le chauffe à l'air, en se changeant en acide phosphorique. Il possède une odeur alliacée. Sa saveur, acide et piquante, est tout à fait caractéristique. Il rougit vivement le papier de tournesol humide, mais n'exerce aucune action sur le papier sec. Il s'unit à l'eau très-énergiquement et produit de l'acide phosphoreux hydraté.

On peut se procurer cette dernière combinaison de la manière la plus simple, en exposant au contact de l'air humide des bâtons de phosphore. On voit s'en échapper des fumées blanches, qui se condensent en un liquide fortement acide. Si l'on abandonnait à l'air plusieurs bâtons de phosphore disposés l'un à côté de l'autre, la température s'élèverait bientôt assez pour que la combustion vive pût se manifester, et l'on n'obtiendrait plus alors que de l'acide phosphorique. Pour éviter cet inconvénient, on introduit les bâtons de phosphore dans des tubes de verre (*fig.* 61) terminés en pointe effilée qui viennent s'engager dans la douille d'un entonnoir. Ce dernier pénètre dans le col d'un flacon qui repose sur une assiette au fond de laquelle on a disposé de l'eau sur une épaisseur d'environ 2 centimètres; on recouvre tout le système d'une cloche ouverte par le haut et munie de deux ouvertures latérales, afin que le renouvellement de l'air puisse s'effectuer facilement. Le phosphore brûle lentement au milieu de l'air saturé de vapeur d'eau; l'acide phosphoreux produit se dissout dans cette vapeur qu'il condense à mesure de sa production, et se rend peu à peu dans le flacon, au fond duquel il forme, au bout d'une quinzaine de jours, une couche d'une épaisseur notable. Il suffit d'évaporer ce liquide à une douce chaleur, pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté.

Fig. 62.



Il est facile de constater dans l'acide obtenu par ce moyen la

présence d'une certaine quantité d'acide phosphorique, résultat qu'il faut attribuer à la facilité avec laquelle l'acide phosphoreux tend à se saturer d'oxygène. On comprend dès lors que cette méthode, quoique d'une exécution très-facile, ne puisse être employée lorsqu'on veut se procurer de l'acide phosphoreux pur.

On peut obtenir facilement, à l'état de pureté et en proportion considérable, l'acide phosphoreux au moyen du procédé suivant :

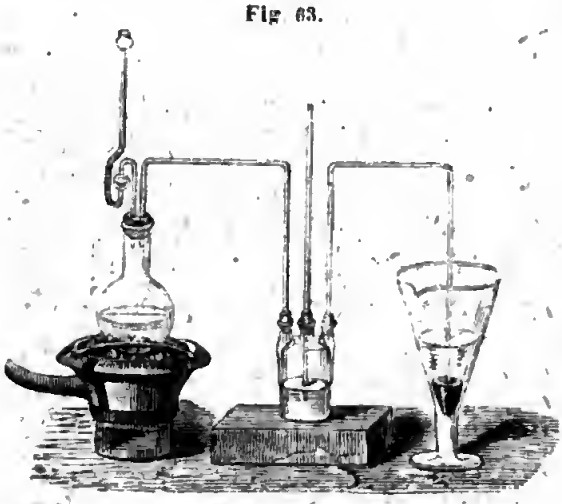
Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore sur du phosphore bien sec, en ayant soin de maintenir ce dernier en excès, on obtient un liquide transparent, volatil, répandant à l'air d'épaisses fumées dont la composition est exprimée par la formule

$$PhCl^3,$$

et qui correspond à l'acide phosphoreux.

Lorsqu'on mêle ce chlorure de phosphore avec l'eau, ces deux corps se décomposent réciproquement; l'hydrogène de l'eau s'unit au chlore pour former de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène se porte sur le phosphore pour produire de l'acide phosphoreux. Ces deux acides restent dissous dans l'excès d'eau non décomposée. En appliquant une douce chaleur à ce mélange, l'acide chlorhydrique se volatilise et l'acide phosphoreux reste. Au lieu de préparer directement le chlorure de phosphore (*fig.* 63) pour le faire ensuite réagir sur l'eau, il est plus simple de faire arriver du chlore bulle à bulle dans du phosphore maintenu en fusion sous une couche d'eau; chaque bulle de chlore, en arrivant au contact du phosphore, donne naissance au chlorure précédent, qui se décompose au moment même de sa formation en acides phosphoreux et chlorhydrique; on n'a pas à craindre la production d'acide phosphorique si l'on a soin d'interrompre le courant de chlore avant que la totalité du phosphore ait disparu. A l'aide de l'évaporation de

Fig. 63.



Digitized by Google

la liqueur acide, on élimine l'acide chlorhydrique, et l'on obtient pour résidu l'acide phosphoreux.

§ 151. Ainsi préparé, l'acide phosphoreux est un liquide sirupeux, qui par le refroidissement se prend en masse cristalline. Ce produit renferme une certaine quantité d'eau qui est nécessaire à sa constitution et qu'on ne saurait lui enlever sans en opérer la décomposition. L'acide phosphoreux hydraté se décompose, en effet, lorsqu'on le chauffe, en même temps que l'eau qu'il renferme. L'hydrogène provenant de la décomposition de cette eau s'unit avec une partie du phosphore, pour produire de l'hydrogène phosphoré qui se dégage à l'état de gaz; l'oxygène se porte sur le reste de l'acide phosphoreux pour le transformer en acide phosphorique, qui reste dans le vase où s'opère la décomposition.

La réaction s'explique de la manière suivante :

$$4\,PhO^3 + 3\,HO = PhH^3 + 3\,PhO^5.$$

Exposé au contact de l'air, l'acide phosphoreux en absorbe peu à peu l'oxygène et passe à l'état d'acide phosphorique.

L'acide phosphoreux anhydre possède la composition suivante en centièmes :

Phosphore.....	56,67
Oxygène.....	43,33
	100,00

L'étude des phosphites ayant démontré que ces sels renferment toujours de l'eau qu'on ne saurait leur enlever sans les altérer complétement, M. Wurtz a été conduit à représenter la constitution de l'acide phosphoreux libre au moyen de la formule

$$PhO^3,\ 3\,HO = PhHO^4,\ 2\,HO,$$

les 2 équivalents d'eau pouvant être remplacés par 2 équivalents de base et donnant par conséquent naissance aux sels

$$PhHO^4,\ 2\,MO = PhO^3,\ 2\,MO,\ HO.$$

§ 152. On a longtemps admis l'existence d'une autre acide du phosphore, qu'on a désigné sous le nom d'*acide hypophosphorique* ou *acide phosphatique*, et qui se formerait lorsqu'on expose des bâtons de phosphore au contact de l'air à la température ordinaire;

mais on a reconnu depuis que le composé qui prend naissance dans ces circonstances n'est qu'un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. Éq. = 39 ou 487,5.

§ 153. Nous verrons dans le prochain chapitre que lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse, de soude ou de baryte, l'eau se trouve décomposée; son hydrogène se porte sur une portion du phosphore pour former de l'hydrogène phosphoré gazeux, tandis que l'oxygène s'unissant à l'autre partie du phosphore produit de l'acide hypophosphoreux qui se combine avec la base alcaline. Une fois qu'on s'est procuré l'hypophosphite de baryte, la préparation de l'acide hypophosphoreux est des plus simples, il suffit, en effet, de traiter ce sel par une proportion convenable d'acide sulfurique étendu, pour obtenir une dissolution d'acide hypophosphoreux qu'on évapore à feu nu jusqu'à consistance sirupeuse. Il faudrait bien se garder de pousser plus loin la concentration, car on le décomposerait en hydrogène phosphoré qui s'enflammerait à l'air, il se dégagerait en même temps de la vapeur de phosphore et l'on obtiendrait pour résidu de l'acide phosphorique.

Cet acide est visqueux, incolore, facilement décomposable par la chaleur, et réduit un grand nombre d'oxydes des dernières sections. Il décompose à chaud l'acide sulfurique, produit de l'acide sulfureux et donne un dépôt de soufre.

L'acide hypophosphoreux forme avec les bases des composés bien définis dont plusieurs cristallisent avec facilité. Tous ces sels renferment de l'eau qu'on ne saurait leur enlever sans en opérer la décomposition.

L'acide hypophosphoreux anhydre renferme :

Phosphore.....	79,5
Oxygène.....	20,5
	100,0

ce qui conduit à la formule

$$PhO.$$

Si l'on examine l'acide hypophosphoreux dans ses rapports avec les oxydes métalliques, on voit que cet acide, s'unissant avec un

seul équivalent de base minérale, retient néanmoins 2 équivalents d'eau qu'il ne saurait perdre sans être entièrement altéré dans sa constitution. Afin d'expliquer cette particularité, M. Wurtz a proposé de représenter l'acide hypophosphoreux hydraté de la manière suivante :

$$PhO, 3HO = PhH^2O^3, HO.$$

La molécule d'eau pouvant être remplacée par une molécule de base, les sels seraient alors représentés par la formule générale

$$PhH^2O^3, MO = PhO, MO + 2HO.$$

Ne pourrait-on pas rapporter à l'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3 la constitution des acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique, ceux-ci renfermant pour une même proportion de radical des quantités d'oxygène qui sont entre elles comme les nombres 2, 3 et 4. On devrait alors écrire les formules de ces divers composés de la manière suivante :

PhH^3O^4, acide hypophosphoreux,
PhH^3O^6, acide phosphoreux,
PhH^3O^8, acide phosphorique.

CHAPITRE DIXIÈME.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène — Examen des différentes circonstances dans lesquelles ces divers composés se produisent. — Hydrogène phosphoré gazeux; préparation, propriétés, analyse. — Hydrogène phosphoré liquide; préparation et propriétés. — Hydrogène phosphoré solide.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 154. Le phosphore forme avec l'hydrogène trois combinaisons définies; l'une gazeuse, la plus anciennement connue, qu'on désigne sous le nom d'*hydrogène phosphoré*, la deuxième liquide et la troisième solide. la découverte de ces deux dernières est récente, on la doit à M. Paul Thenard.

La composition de ces différentes substances est représentée par les formules suivantes :

$Ph\,H^3$, *hydrogène phosphoré gazeux*,
$Ph\,H^2$, *hydrogène phosphoré liquide*,
$Ph^2\,H$, *hydrogène phosphoré solide*.

Aucune de ces combinaisons ne peut s'obtenir par l'union directe de l'hydrogène et du phosphore, on ne parvient à les produire qu'en employant des voies détournées.

§ 155. Gengembre obtint le premier, vers la fin du dernier siècle, une combinaison de phosphore et d'hydrogène, jouissant de la propriété de s'enflammer spontanément à l'air.

Davy, chauffant plus tard de l'acide phosphoreux en dissolution concentrée, signala la formation d'un hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

Le premier, désigné, jusqu'à ces derniers temps, sous le nom d'*hydrogène perphosphoré*, fut représenté par le symbole

$Ph\,H^2$,

tandis que le second, auquel on assignait la formule PhH^3, était considéré comme l'hydrogène protophosphoré.

M. H. Rose reprit ces recherches, et, ne trouvant pas de différence sensible dans la composition de ces produits, admit que ces deux gaz étaient *isomères*, c'est-à-dire qu'ils possédaient la même composition et ne différaient que par l'arrangement moléculaire; mais M. Le Verrier ayant observé que le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable laisse déposer par son exposition à la lumière un corps solide jaune, et cesse, à partir de ce moment, de devenir spontanément inflammable, en conclut l'existence d'un phosphure particulier affectant la forme solide.

La question en était à ce point, lorsque M. Paul Thenard démontra par de nombreuses expériences qu'il n'existe qu'un seul phosphure gazeux

$$PhH^3$$

et qu'il ne s'enflamme pas spontanément; que toutes les fois qu'il présente cette propriété singulière, il la doit à la présence d'un phosphure liquide

$$PhH^{2},$$

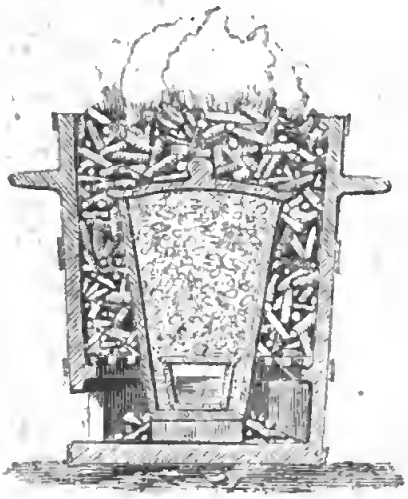
et qu'enfin le corps jaune découvert par M. Le Verrier est un troisième phosphure résultant de la décomposition spontanée du phosphure liquide dont la composition est représentée par la formule

$$Ph^2H.$$

On arrive à se procurer ces diverses substances au moyen d'un corps connu sous le nom de *phosphure de chaux*, qu'on obtient en dirigeant un courant de phosphore sur des bâtons de craie chauffés au rouge. Cette opération peut se faire en plaçant la craie dans un grand creuset en terre dont le fond est percé en son centre d'un trou dans lequel on engage le col d'un ballon en verre rempli de phosphore. Le col du ballon passe à travers la grille du fourneau, de telle sorte que sa panse se trouve dans le cendrier. Comme il arrive fréquemment que le ballon se brise, il est préférable de placer dans le grand creuset en terre un petit creuset de porcelaine rempli de phosphore (*fig.* 64), de boucher ce dernier avec un couvercle percé de petits trous, et finir de remplir de craie le grand

creuset. On chauffe par la partie supérieure en remplissant le fourneau de charbons noirs surmontés de quelques morceaux de braise allumée; de cette façon le phosphore ne distille que quand la craie s'est changée en chaux vive, on obtient alors des bâtons ayant la forme de cette substance et composés d'un mélange de chaux, de phosphate de chaux et de phosphure de calcium : c'est ce produit qu'on désigne sous le nom de *phosphure de chaux*.

Fig. 64.



HYDROGÈNE PHOSPHORÉ GAZEUX. Éq. = 34 ou 425.

§ 156. L'hydrogène phosphoré gazeux peut s'obtenir à l'aide de plusieurs procédés.

Que l'on chauffe avec précaution du phosphore avec une base puissante dissoute dans l'eau, de la potasse par exemple. La double affinité du phosphore pour les éléments de l'eau déterminera la décomposition de cette dernière. Son oxygène, se portant sur une partie du phosphore, formera de l'acide hypophosphoreux, qui produira par sa combinaison avec la potasse un hypophosphite, tandis que l'hydrogène s'unissant à l'autre partie du phosphore donnera naissance à de l'hydrogène phosphoré.

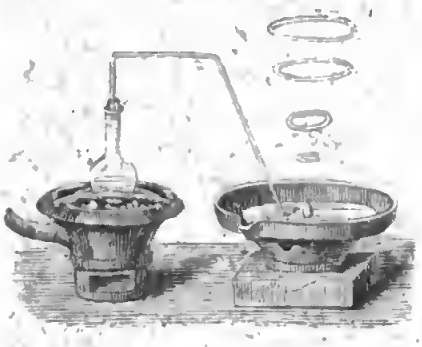
La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$4\,Ph + 3\,KO + 3\,HO = 3\,(PhO, KO) + PhH^3.$$

La dissolution de potasse peut être remplacée par de la chaux éteinte. On forme avec cette dernière, réduite en pâte au moyen de l'eau, de petites boulettes au centre desquelles on place un fragment de phosphore (*fig.* 65). On introduit ensuite assez de ces boulettes dans une petite fiole pour la remplir presque entièrement. On chauffe enfin légèrement, jusqu'à ce que le gaz commence à se dégager. La réaction est exactement la même qu'avec la potasse.

Ce procédé ne permet pas d'obtenir un gaz pur; celui-ci renferme, en effet, toujours une proportion plus ou moins forte de gaz hydrogène libre. La production de ce dernier s'explique facilement à l'aide de la décomposition réciproque de l'hypophosphite et de l'eau, sous l'influence d'un excès de base alcaline. L'oxygène de l'eau décomposée, se portant en effet sur l'acide hypophosphoreux, le convertit en acide phosphorique qui s'unit à la matière alcaline, tandis que l'hydrogène se dégage.

Fig. 65



L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$PhH^2O^3, KO + 2HO + 2KO = PhO^5, 3KO + 4H.$$

On peut obtenir plus commodément l'hydrogène phosphoré gazeux, en mettant en présence de l'eau les phosphures de barium ou de calcium, substances qu'on peut facilement préparer, ainsi que nous l'avons fait voir dans le paragraphe précédent, en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la baryte ou de la chaux anhydres chauffées au rouge. Ces corps opèrent, en effet, la décomposition de l'eau, donnant naissance à des hypophosphites qui restent dissous, et à de l'hydrogène phosphoré qui se dégage sous forme de gaz.

A cet effet, dans un flacon de $\frac{1}{2}$ litre muni de deux tubulures et rempli aux $\frac{4}{5}$ d'eau (*fig.* 66) chargée d'acide chlorhydrique, on fait tomber des bâtons de phosphure de chaux au moyen du large tube CD. Le gaz recueilli dans des éprouvettes par l'intermédiaire du tube EFG est de l'hydrogène phosphoré pur.

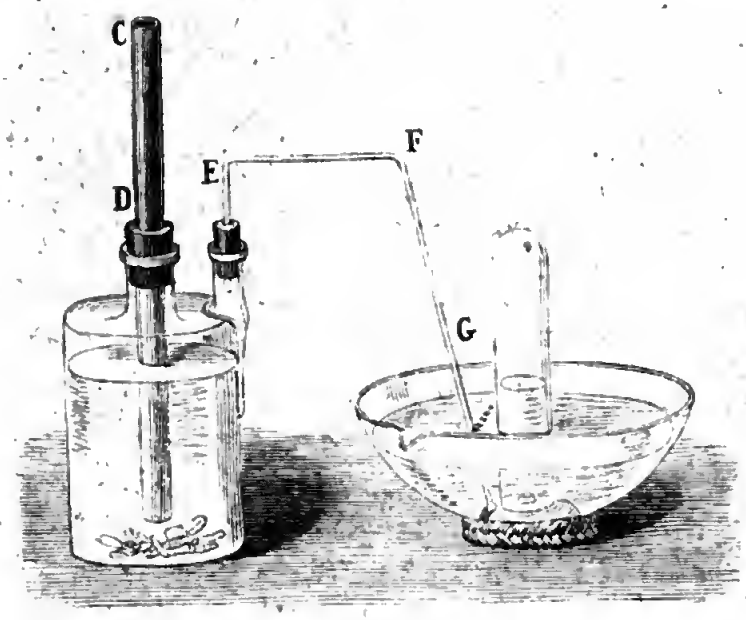
Il est important de remplir d'eau l'appareil presque en entier, sans quoi l'on aurait à craindre la production de mélanges détonants qui pourraient briser le flacon et blesser l'opérateur.

On obtient enfin l'hydrogène phosphoré gazeux dans un état de pureté parfaite en soumettant à la distillation, dans une cornue de verre, de l'acide phosphoreux hydraté : de l'acide phosphorique reste pour résidu, tandis que l'hydrogène phosphoré se dégage à l'état de gaz exempt de toute matière étrangère. Cette réaction,

dont nous avons déjà parlé § 139, s'explique au moyen de l'équation

$$PhHO^4 + 2HO + Aq = 3PhO^5 + PhH^3.$$

Fig. 66



§ 157. Ce gaz est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout avec facilité dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 1,185. Un litre de ce gaz pèse par conséquent 1gr,540.

Il brûle quand on en approche un corps en ignition, en répandant d'épaisses fumées blanches, il se dépose en même temps contre les parois du phosphore divisé sous sa modification rouge. Mêlé dans un flacon avec un excès d'oxygène, il détone violemment par l'approche d'un corps en ignition en produisant de l'acide phosphorique et de l'eau; dans ce cas on n'observe aucun dépôt de phosphore.

Si l'on fait arriver du chlore bulle à bulle dans ce gaz, chacune d'elles y produit une inflammation : aussi ne doit-on réaliser cette expérience qu'avec la plus grande lenteur. Si les deux premières bulles de chlore n'ont rien produit, il faut s'arrêter là, car en en faisant passer de nouvelles il arriverait un moment où la cloche renfermerait un véritable mélange explosif, et l'opérateur courrait risque d'être blessé.

Mis en présence d'une dissolution de cuivre, il s'absorbe en en-

tier dans ce liquide, et, comme il est souvent mêlé d'hydrogène, c'est un moyen de reconnaître sa pureté.

Une quantité très-faible de bioxyde d'azote le rend aussitôt spontanément inflammable.

Il suffit également de traces à peine sensibles du phosphure liquide, que nous allons étudier, pour lui communiquer cette propriété.

L'hydrogène phosphoré gazeux s'unit à l'acide iodhydrique volume à volume, et donne un composé qui se présente sous la forme de magnifiques cubes représentés par la formule

$$IH, PhH^3,$$

correspondant, par conséquent, à l'iodhydrate d'ammoniaque

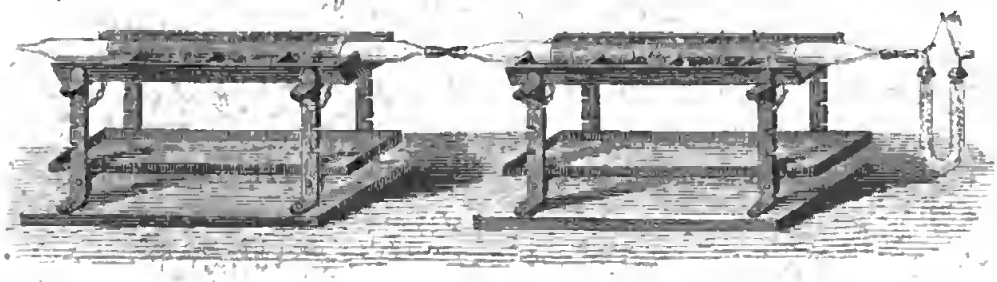
$$IH, AzH^3.$$

L'eau détruit cette combinaison en régénérant les gaz qui la constituent.

Plusieurs chlorures métalliques anhydres, tels que les bichlorures d'étain et de titane, le perchlorure d'antimoine, etc., absorbent de grandes quantités de ce gaz, et forment avec lui des combinaisons cristallisables. L'eau détruit ces composés, et en dégage un gaz qui ne s'enflamme pas à l'air. Si l'on remplace l'eau pure par de l'eau chargée d'ammoniaque, le gaz qui se dégage s'enflamme, ce qui tient très-probablement à la chaleur qui se développe dans ces décompositions.

§ 158. On peut établir facilement la composition de l'hydrogène phosphoré gazeux; il suffit pour cela d'en faire passer un volume déterminé à travers un premier tube rempli de tournure de cuivre, puis à travers un second renfermant l'oxyde noir de ce métal (*fig.* 67). Ces deux tubes étant chauffés au rouge sombre, le phos-

Fig. 67.



phore s'unit au cuivre du premier tube, tandis que l'hydrogène mis

à nu, réduisant l'oxyde contenu dans le second, donne naissance à de l'eau, qu'on peut recueillir en entier dans un tube en U rempli de ponce sulfurique qui communique au précédent par l'intermédiaire d'un caoutchouc. Le premier tube ayant été pesé avant et après l'expérience, l'augmentation de poids qu'il a subie fait connaître la quantité de phosphore contenue dans le gaz. L'augmentation de poids du tube à ponce sulfurique fait connaître la proportion d'eau formée, d'où l'on déduit le poids de l'hydrogène contenu dans le gaz. On trouve ainsi que 100 parties d'hydrogène phosphoré renferment

Phosphore.....	91,53
Hydrogène.....	8,57
	100,00

Ce qui conduit à la formule

$$Ph H^3.$$

Il est nécessaire de remplir l'appareil d'azote avant de commencer l'expérience et de le balayer avec ce gaz une fois qu'elle est terminée. Car s'il existait dans l'appareil la moindre proportion d'oxygène, les résultats de l'analyse se trouveraient faussés.

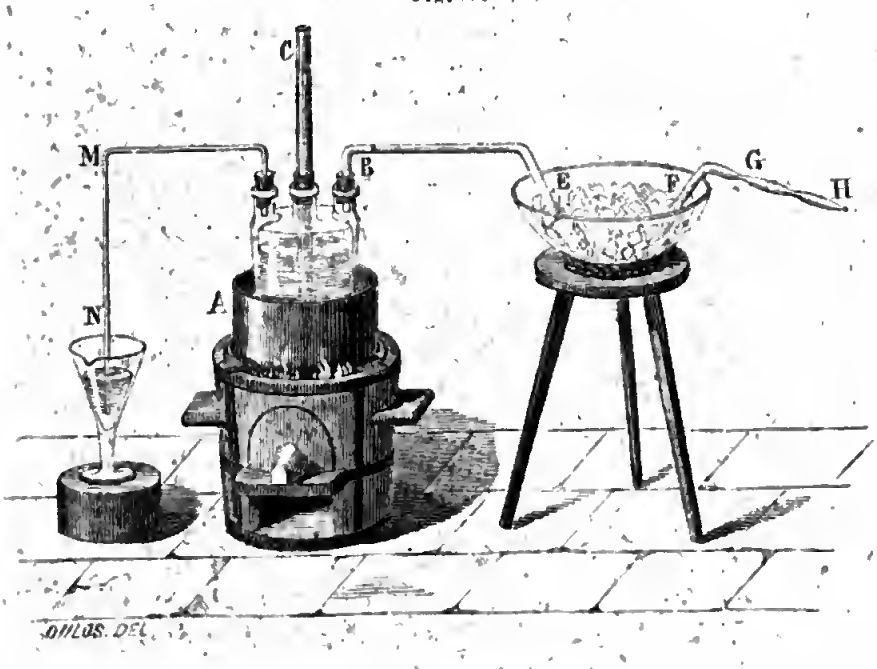
HYDROGÈNE PHOSPHORÉ LIQUIDE. Éq. = 33 ou 412,5.

§ 159. Pour préparer cette substance, on se sert d'un flacon à trois tubulures de $\frac{3}{4}$ de litre environ rempli d'eau presque entièrement : par le tube C d'un fort calibre on introduit des fragments de phosphure; le gaz produit, traversant un tube recourbé, laissera déposer dans la partie EF remplie d'un mélange réfrigérant, formé de glace et de sel, le phosphure liquide, et viendra brûler à la partie extrême de l'appareil : c'est dans l'ampoule GH qu'on enfermera la substance après l'opération.

Le tube EF (*fig.* 68) étant bien refroidi par un séjour suffisamment prolongé dans le mélange de glace et de sel, le flacon étant porté à 40 degrés environ, au moyen d'un bain-marie A, on fait tomber le phosphure avec une rapidité telle, qu'on puisse en vingt minutes au plus en employer 250 grammes, et l'on a soin de fermer les fenêtres de manière à ne pas laisser pénétrer un seul rayon de lumière du dehors. On s'éclaire au moyen d'une bougie,

et l'on continue à ajouter du phosphure tant que le gaz brûle à

Fig. 68.



l'extrémité du tube. Celui-ci s'obstruant bientôt par le dépôt de glace qui provient de la congélation de la vapeur aqueuse entraînée par le gaz, met fin à l'opération, ce dont on est averti parce que le gaz se dégage par le tube MN qui plonge dans un verre plein d'eau. On retire le tube refroidi du mélange en tenant l'ouverture B bouchée avec le doigt recouvert d'un caoutchouc, on ferme à la lampe la partie effilée en H, et l'on chauffe avec la main l'eau et le phosphure solidifiés. Ce dernier fond bien avant la glace, ce qui permet de l'écouler dans l'ampoule GH et de fermer cette dernière en G.

Ce corps est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il ne se congèle pas à — 20 degrés. Il se décompose rapidement à la lumière solaire en déposant le phosphure d'hydrogène solide; il brûle à l'air avec une lumière blanche et une épaisse fumée d'acide phosphorique.

Il se décompose sous l'influence des acides qui ne lui cèdent rien et ne lui prennent rien; il ne faut que quelques bulles d'acide chlorhydrique pour en détruire une proportion indéfinie. Il se transforme alors en un mélange de phosphure gazeux et de phos-

phure solide, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$5\,PhH^2 = 3\,PhH^3 + Ph^2H.$$

Des quantités infiniment faibles de ce corps suffisent pour rendre spontanément inflammables des gaz combustibles, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène gazeux, et c'est à sa présence qu'est due l'inflammabilité que présente souvent le phosphure d'hydrogène gazeux.

Ainsi, quand on décompose par l'eau du phosphure de chaux, à l'instant et à froid, il se dégage des bulles qui prennent feu et répandent l'odeur infecte de ces phosphures : il suffit, pour réaliser cette expérience, de jeter un ou deux fragments de phosphure de chaux dans un verre rempli d'eau.

A la lumière, le phosphure liquide qu'il contient se détruit bientôt ; il cesse alors de brûler spontanément en déposant le phosphure solide, dont nous allons esquisser en quelques mots les propriétés.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SOLIDE. Éq. = 63 ou 787,5.

§ 160. Ce composé peut s'obtenir, suivant M. Le Verrier, en abandonnant sur l'eau des éprouvettes remplies de phosphure gazeux spontanément inflammable.

Ce procédé ne donne qu'une quantité très-faible de phosphure solide, mais on peut s'en procurer des proportions notables en recevant dans de l'acide chlorhydrique le gaz précédent.

La poudre de phosphure solide se dépose au fond du vase, on la lave à l'eau et on la dessèche à 100 degrés.

C'est une substance jaune, qui se colore en rouge à la lumière. Elle ne luit pas dans l'obscurité, prend feu à 160 degrés, et se décompose au-dessus de 180 degrés en phosphore et en hydrogène.

Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'eau, mais se transforme à la longue dans ce liquide en acide phosphorique en dégageant de l'hydrogène ; elle réduit les sels de cuivre et d'argent.

Sa composition est représentée par la formule

$$Ph^2H.$$

CHAPITRE ONZIÈME.

ARSENIC ET SES COMBINAISONS AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

Arsenic; propriétés. — Combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène; acides arsénieux et arsénique. — Hydrogène arsénique. — Recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.

ARSENIC. Éq. = 75 ou 937,5.

§ 161. Nous plaçons à côté du phosphore un corps qui présente avec lui les analogies les plus étroites, bien que par ses caractères extérieurs il vienne se confondre avec les métaux.

L'arsénic est solide, d'un gris d'acier, et possède l'éclat métallique. Exposé au contact de l'air, il s'oxyde assez promptement et se ternit. Pour le conserver intact, il est nécessaire de le placer à l'abri de l'air dans des flacons remplis d'eau bouillie. Sa densité est de 5,7 à 5,8 environ. Le poids de son équivalent rapporté à l'hydrogène est de 75.

L'arsenic est inodore et insipide; non vénéneux à l'état libre, il le devient sous toutes les influences qui tendent à déterminer son oxydation. Il se volatilise à la température du rouge sombre sans éprouver préalablement la fusion; on ne peut parvenir à le fondre qu'en le chauffant sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère, résultat facile à réaliser en faisant l'expérience dans un tube de verre scellé à la lampe, qu'on introduit dans un canon de fusil destiné à en soutenir les parois. L'arsenic chauffé donne des vapeurs qui, ne trouvant pas d'issue, doivent nécessairement exercer sur elles-mêmes une pression assez considérable pour atteindre la température de la fusion, qui s'opère alors avec facilité.

Les vapeurs d'arsenic sont incolores. Lorsqu'on projette des fragments de ce corps sur un charbon incandescent, les vapeurs qui se dégagent présentent une odeur alliacée tout à fait caracté-

ristique. La même odeur s'observe lorsqu'on remplace l'arsenic par de l'acide arsénieux; mais projette-t-on cet acide sur une brique rougie, volatilise-t-on l'arsenic dans un gaz inerte, cette odeur ne se manifeste pas : c'est ce qui a fait penser que cette dernière pourrait bien tenir à la formation d'un oxyde particulier de l'arsenic, à moins qu'elle ne se manifeste au moment même où s'opère la transformation de l'arsenic en acide arsénieux.

La densité de vapeur de l'arsenic a été trouvée par l'expérience égale à 10,37. Un litre de cette vapeur pèse, par conséquent, $13^{gr},408$.

L'arsenic chauffé dans l'oxygène à une température peu élevée y brûle avec une flamme d'un bleu pâle en se transformant en acide arsénieux.

Lorsqu'on laisse tomber de la poudre d'arsenic dans un flacon rempli de chlore sec, chacun de ces grains de poussière s'enflamme, et bientôt il se dépose contre les parois du flacon un liquide très-limpide, qui n'est autre que du chlorure d'arsenic.

L'arsenic se combine directement au brome, à l'iode, au soufre, etc.

L'hydrogène et l'azote paraissent n'agir en aucune façon sur l'arsenic. On n'a pas examiné l'action des autres corps simples.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE.

§ 162. L'arsenic forme avec l'oxygène deux combinaisons qui correspondent aux acides phosphoreux et phosphorique et dont la composition est, par conséquent, exprimée par les formules

AsO^3, acide arsénieux,
AsO^5, acide arsénique.

ACIDE ARSÉNIEUX. Éq. = 99 ou 1237,5.

§ 163. Nous avons vu que, lorsqu'on chauffe l'arsenic à l'air ou mieux encore dans une atmosphère d'oxygène, il brûle avec une flamme d'un bleu pâle en se transformant en une poussière blanche qui constitue l'acide arsénieux.

Ce composé, qu'on désigne dans le commerce sous le nom d'*arsenic* et de *mort aux rats*, ne se prépare pas d'ordinaire pour lui-même, c'est le produit accidentel du *grillage* de certains arséniures

métalliques, le but principal de ce traitement étant l'extraction du métal qui est uni à l'arsenic.

Le cobalt et le nickel, métaux que nous examinerons dans la suite, se rencontrent dans la nature combinés tout à la fois à l'arsenic et au soufre à l'état d'arsénio-sulfures.

Grille-t-on ces composés naturels, qui constituent les véritables minerais du cobalt et du nickel, c'est-à-dire les soumet-on à l'action simultanée de la chaleur et de l'air, le soufre et l'arsenic se transforment en deux produits volatils, les acides sulfureux et arsénieux, tandis que le cobalt et le nickel forment avec l'oxygène deux composés fixes qui restent comme résidus. L'acide sulfureux, étant gazeux à la température et sous la pression de l'atmosphère, se dégage entièrement par la cheminée du fourneau dans lequel se fait l'opération, tandis que l'acide arsénieux, qui dans ces circonstances est solide, s'y condense sous la forme d'une poussière grisâtre. Pour purifier l'acide brut, il suffit de le soumettre à une nouvelle sublimation dans des tubes de tôle.

§ 164. D'après les observations de MM. Wöhler et Pasteur, l'acide arsénieux est dimorphe; il cristallise par sublimation en octaèdres réguliers : dans certains cas, il donne des prismes à base rhombe isomorphes avec l'oxyde d'antimoine naturel.

Récemment préparé, ce corps offre l'aspect de masses vitreuses, tantôt incolores, tantôt douées d'une couleur légèrement jaunâtre; abandonnées à elles-mêmes, ces masses s'opalisent à la surface, prennent une couleur d'un blanc mat, offrant l'apparence de la porcelaine. Ce changement s'opère graduellement de la surface au centre, ce qu'il est facile de reconnaître en brisant les morceaux : la matière, complètement opaque à la surface, a conservé l'aspect vitreux à l'intérieur.

L'acide transparent et l'acide opaque, l'acide *vitreux* et l'acide *porcelanique*, comme on les appelle encore, tout en possédant une composition chimique parfaitement identique, offrent des propriétés qui les font différer notablement l'un de l'autre, ainsi que nous allons le constater.

Ainsi la densité de l'acide vitreux étant de..... 3,738
celle de l'acide opaque est de..... 3,699

L'acide vitreux possède, en outre, une solubilité trois fois plus

grande que l'acide opaque, et la dissolution s'opère plus rapidement.

L'acide opaque se transforme graduellement en acide vitreux par une ébullition prolongée. Sous l'influence d'une basse température, l'eau change à son tour l'acide vitreux en acide opaque.

La trituration transformo également l'acide vitreux en acide opaque.

La dissolution de l'acide arsénioux s'opère plus facilement dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique que dans l'eau pure. Cette dissolution, lorsqu'elle est bouillante, laisse déposer des cristaux par le refroidissement; la formation de chaque cristal est accompagnée d'une émission de lumière.

L'acide arsénieux vitreux rougit la teinture de tournesol à la manière des acides faibles; l'acide opaque ne présente aucune réaction acide avec cette teinture.

Bien que l'acide arsénieux soit un poison redoutable, on peut néanmoins l'employer à très-faibles doses avec succès pour combattre les fièvres paludéennes. Sa propriété de diminuer la plasticité du sang permet également d'en faire usage à la dose de 4 milligrammes à 1 centigramme par jour pour combattre les dispositions à l'apoplexie.

§ 165. La composition de l'acide arsénieux peut s'obtenir en déterminant l'augmentation qu'éprouve un poids donné d'arsenic en brûlant dans un excès d'oxygène. On trouve ainsi que l'acide arsénieux renferme

Arsenic.....	75,75
Oxygène.....	24,25
	100,00

ce qui conduit à la formule

$$AsO^3.$$

L'expérience directe fournissant pour la densité de vapeur de l'acide arsénieux le nombre 13,85, il en résulte que la formule précédente représente un volume de vapeur, ainsi que le démontre le calcul. En effet,

si à la densité de vapeur de l'arsenic....		= 10,370
on ajoute 3 fois la densité de l'oxygène..	$3 \times 1,1057$ =	3,317
on a.....		13,687

nombre très-rapproché de celui que donne l'expérience.

L'acide arsénieux forme avec les bases des sels qui sont isomorphes avec les phosphites correspondants.

ACIDE ARSÉNIQUE. Éq. = 115 ou 1437,5.

§ 166. On prépare facilement cet acide en faisant bouillir de l'acide arsénieux, préalablement réduit en poudre, avec de l'acide azotique, ou mieux avec de l'eau régale en excès. En effet, l'acide arsénieux étant insoluble dans l'acide azotique et se dissolvant avec facilité dans l'acide chlorhydrique, on conçoit l'avantage que présente la substitution de l'eau régale (mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique) à l'acide azotique seul, la liqueur oxydante ayant un plus grand nombre de points de contact avec la matière qu'il s'agit d'oxyder. Lorsque l'opération est terminée, ce qu'on reconnaît à la cessation du dégagement des vapeurs rutilantes, on évapore la liqueur pour éliminer les acides azotique et chlorhydrique.

Si, lorsque la liqueur a acquis une consistance faiblement sirupeuse, on l'abandonne à elle-même à une température qui ne dépasse pas 15 degrés, on voit souvent s'y former, suivant M. E. Kopp, à qui l'on doit ces observations, de beaux cristaux qui tantôt affectent la forme de prismes allongés, tantôt se présentent en lames rhomboïdales. La composition de ces cristaux est représentée par la formule

$$AsO^5 + 4HO.$$

Ces cristaux étant chauffés à 100 degrés se liquéfient, de l'eau se dégage, et l'on voit bientôt se former un dépôt blanchâtre, dont la proportion augmente par le refroidissement. Ce dépôt est constitué par une multitude de petites aiguilles, dont la composition est exprimée par la formule

$$AsO^5 + 3HO.$$

Cet hydrate, qu'on obtient constamment lorsqu'on évapore au bain-marie une dissolution quelconque d'acide arsénique, se dissout facilement dans l'eau, mais sans produire de changement notable de température.

Si, au lieu d'évaporer une solution d'acide arsénique à 100 degrés, on porte la température jusqu'à 180 degrés, on voit apparaître

une nouvelle espèce de cristaux : ce sont des prismes droits, brillants, adhérents fortement les uns aux autres. C'est un bihydrate,

$$As O^5 + 2 HO.$$

Une dissolution saturée de cet hydrate étant maintenue pendant quelque temps à 205 ou 206 degrés, on observe à un instant donné la séparation d'une matière nacrée d'un blanc éclatant. Cette dernière est le monohydrate

$$As O^5, HO$$

que souille toujours une petite quantité d'acide anhydre.

Les différents hydrates, chauffés à une température voisine du rouge obscur, fournissent tous l'acide arsénique anhydre. Chauffé au rouge, ce dernier se décompose, sans fondre, en acide arsénieux et oxygène qui se dégagent. Pour le fondre, il faut en soumettre une quantité notable à une température rouge-cerise. La majeure partie se décompose et se volatilise, mais le reste forme un culot blanc-jaunâtre ; la présence d'une faible quantité d'alcali favorise extrêmement la fusibilité.

§ 167. La composition de l'acide arsénique peut facilement s'établir en déterminant le poids de cet acide que peut fournir un poids connu d'acide arsénieux. On trouve ainsi que l'acide arsénique est formé sur 100 parties de

Arsenic.....	65,22
Oxygène.....	34,78
	100,00

ce qui correspond à la formule

$$As O^5.$$

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 168. L'hydrogène forme avec l'arsenic deux combinaisons. La première, gazeuze à la température et à la pression ordinaires et dont la composition correspond à celle de l'ammoniaque, est connue sous le nom d'*hydrogène arsénié* ou *arséniqué*. La seconde, solide et de composition incertaine, est désignée sous le nom d'*hydrure d'arsenic*.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ. Éq. = 78 ou 975.

§ 169. L'hydrogène arsénié se prépare soit en traitant l'arséniure de zinc par l'acide sulfurique étendu d'eau, soit en faisant agir sur l'arséniure d'étain de l'acide chlorhydrique concentré. On introduit l'arséniure réduit en poudre dans un petit matras et l'on verse l'acide en petites portions au moyen d'un tube en S; le dégagement du gaz commence à froid, on l'active en plaçant quelques charbons sous le matras. Ainsi préparé, l'hydrogène arsénié n'est jamais pur : il est toujours mélangé d'une proportion plus ou moins considérable d'hydrogène libre.

L'hydrogène arsénié est un poison violent et d'autant plus dangereux, que son odeur assez faible n'avertit pas toujours assez à temps de sa présence.

Ce gaz, incolore comme l'air, possède une odeur nauséabonde particulière. Sa densité est égale à 2,695. Un litre de ce gaz pèse, par conséquent, $3^{gr},490$. Il se liquéfie sous la pression ordinaire à une température d'environ — 30 degrés.

La chaleur décompose l'hydrogène arsénié. Fait-on passer ce gaz à travers un tube chauffé au rouge, les deux éléments qui le constituent se séparent, l'hydrogène se dégageant à l'état de gaz, tandis que l'arsenic se dépose contre les parois froides sous la forme d'un anneau miroitant.

L'électricité lui fait éprouver une décomposition semblable.

L'hydrogène arsénié s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition. L'hydrogène brûle tout entier en donnant naissance à de l'eau, tandis qu'une portion de l'arsenic, ne trouvant pas une quantité suffisante d'oxygène pour brûler, se dépose sous la forme d'un enduit brunâtre contre les parois de l'éprouvette. C'est sur cette combustion imparfaite de l'hydrogène arsénié que repose le principe de l'appareil de Marsh dont nous parlerons tout à l'heure. Si l'oxygène est en excès, il se produit tout à la fois de la vapeur aqueuse et de l'acide arsénieux.

Le chlore, le brome et l'iode le décomposent de la même manière que l'hydrogène phosphoré gazeux.

Le soufre, le phosphore, ainsi qu'un grand nombre de métaux, décomposent l'hydrogène arsénié sous l'influence de la chaleur ; ces corps s'unissent à l'arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

L'eau dissout ce gaz en petite quantité. Si l'on abandonne pendant quelque temps sur la cuve pneumatique un flacon rempli de ce gaz, ses parois ne tardent pas à se recouvrir d'un dépôt brun qu'on considère comme de l'arséniure d'hydrogène solide.

L'hydrogène arsénié n'est pas absorbé par les alcalis; il réduit plusieurs sels métalliques, et notamment les sels d'argent. Dans ce cas, l'hydrogène et l'arsenic s'oxydent, tandis que le métal réduit se précipite. On met quelquefois à profit cette propriété pour reconnaître l'hydrogène arsénié dans les recherches de médecine légale.

L'hydrogène arsénié s'analyse de la même manière que l'hydrogène phosphoré. Comme ce dernier, on reconnaît qu'il est formé de

$$\left.\begin{array}{l}\tfrac{1}{2}\text{ vol. de vapeur d'arsenic}\ldots\\ +\,1\tfrac{1}{2}\text{ vol. d'hydrogène}\ldots\ldots\end{array}\right\} = 1\text{ vol. hydrogène arsénié.}$$

En poids, il renferme :

Arsenic.....	96,14
Hydrogène.....	3,86
	100,00

Sa composition pondérale et sa densité conduisent à la formule

$$AsH^3 = 4\text{ vol.}$$

RECHERCHE DE L'ARSENIC DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

§ 176. L'acide arsénieux étant la substance la plus communément employée dans les empoisonnements, les chimistes ont dû porter tous leurs efforts sur les moyens de mettre en évidence des quantités fort minimes de ce composé. Nous allons faire voir qu'à l'aide de procédés très-simples on peut, en effet, constater la présence de l'acide arsénieux à des doses tellement faibles, qu'elles n'exerceraient aucune action toxique sur l'économie.

Le plus ordinairement on retrouve l'acide arsénieux soit à l'état de liberté dans les substances qui ont servi à la perpétration du crime, soit dans les matières vomies, dans les selles, dans les replis de l'estomac ou dans le canal intestinal.

Digitized by Google

Parvient-on à extraire, soit des potions administrées, soit des aliments, soit des vomissements recueillis, une poudre blanche, pesante, on pourra facilement reconnaître si c'est de l'acide arsénieux en opérant de la manière suivante :

On introduit une petite quantité de cette poudre blanche, mélangée d'une manière intime avec du charbon pulvérisé, dans un tube de verre fermé à une de ses extrémités, et l'on chauffe ce dernier soit à l'aide de quelques charbons, soit au moyen de la flamme d'une lampe à alcool (*fig.* 69). L'acide arsénieux se décompose dans cette circonstance, et l'arsenic mis à nu vient se condenser sur les parois froides du tube, sous la forme d'un anneau miroitant.

Fig. 69

On constatera facilement que cette matière brune, d'apparence métallique, est bien de l'arsenic, en coupant l'extrémité fermée du tube et chauffant l'anneau ; celui-ci, s'oxydant aux dépens du courant d'air, formera de l'acide arsénieux, qui viendra se condenser plus loin sous la forme d'une poudre blanche cristalline. On achèvera la démonstration en traitant le dépôt brun ou la poudre blanche par de l'acide chlorhydrique ; l'un et l'autre devront disparaître dans ce réactif, en donnant une liqueur que l'acide sulfhydrique précipite en jaune. Il se forme dans ces conditions un sulfure d'arsenic qui porte le nom d'*orpiment*.

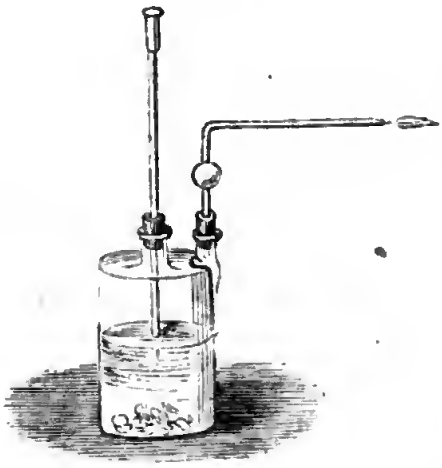
Quelquefois, et alors que les soupçons d'un empoisonnement ne se produisent qu'après l'inhumation de la victime, il faut rechercher l'acide arsénieux dans les divers organes de l'économie où l'absorption l'a fait pénétrer.

Dans ce dernier cas, il est important de se débarrasser de la matière organique à laquelle le poison ne se trouve associé qu'en faible proportion, résultat auquel on parvient à l'aide de différentes méthodes dont la description nous entraînerait trop loin, et qui toutes ont pour but de détruire cette substance aussi complétement que possible, et d'amener l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique.

Ces opérations terminées, on procédera de la manière suivante pour y constater l'existence de quantités très-minimes de matière arsenicale.

§ 171. Si l'on remplace, dans l'appareil qui sert à préparer l'hydrogène, le tube à dégagement par un tube à angle droit effilé à son extrémité, puis qu'on enflamme le gaz, il brûle, comme nous savons, avec une flamme à peine éclairante (*fig.* 70); mais qu'on vienne à y introduire quelques gouttes d'une dissolution d'acide arsénieux, la flamme s'allonge aussitôt, prend une teinte livide et répand des fumées blanches d'acide arsénieux. Que s'est-il passé? L'hydrogène naissant a réduit l'acide arsénieux, 3 molécules de ce corps simple ont pris la place des 3 molécules d'oxygène de cet acide pour former de l'hydrogène arséniqué qui se dégage avec l'excès d'hydrogène.

Fig. 70.



Cette réaction se conçoit assez facilement à l'aide de l'équation

$$AsO^3 + 6H = 3HO + AsH^3.$$

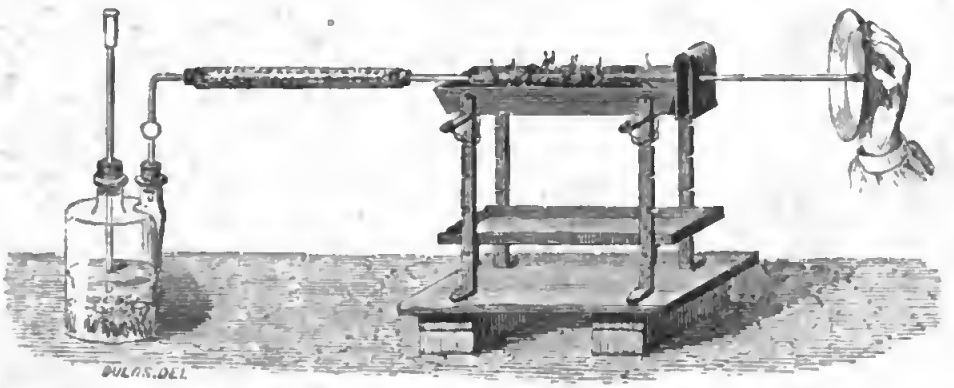
Si l'on écrase la flamme avec un corps froid, une soucoupe de porcelaine par exemple, un dépôt noir très-brillant se forme aussitôt, et l'analyse montre qu'il n'est autre que de l'arsenic métallique; pour en obtenir des quantités appréciables, il faut placer la soucoupe dans la partie intérieure de la flamme, car là l'oxygène se trouvant en défaut, il se produit de l'arsenic métallique en abondance, provenant à la fois de la combustion incomplète du gaz arsenical et de la décomposition qu'il éprouve de la part de la chaleur.

Ce procédé, dû à Marsh, n'est point à l'abri de toute cause d'erreur, ainsi qu'on peut facilement s'en rendre compte, car il se dégage du flacon de petits globules liquides qu'entraîne le courant gazeux : ceux-ci laissent dans la flamme du sulfate de zinc, qui se change en un oxysulfure, et des matières organiques qui abandonnent un dépôt de charbon.

Ces inconvénients sont évités à l'aide d'un appareil fort simple

imaginé par une Commission de l'Académie des Sciences, et connu par suite sous le nom d'*appareil de l'Académie* (*fig.* 71).

Fig. 71



Cet appareil ne diffère du précédent qu'en ce qu'on interpose entre le générateur du gaz et le tube effilé par lequel il se dégage un tube de verre d'un plus grand diamètre, rempli d'amiante, substance destinée à retenir les gouttelettes que le gaz entraîne toujours en proportion plus ou moins considérable ; ce tube est suivi d'un autre de petit calibre qu'on chauffe en un de ses points au moyen de quelques charbons : l'hydrogène arséniqué se trouve alors décomposé, de telle sorte que l'arsenic mis à nu vient se déposer à l'état d'un anneau miroitant vers la partie extrême du tube.

Mais ce dépôt, de même que celui qui a été recueilli sur la soucoupe de porcelaine, pourrait encore être de l'antimoine : on comprend dès lors toute l'importance de cette distinction dans une analyse qui a pour but d'éclairer la justice sur un empoisonnement ; car l'antimoine ou ses sels sont des médicaments qui auraient pu être administrés à la personne dont la mort est supposée le résultat d'un crime. Afin donc de reconnaître la nature de ces taches, on les traite par une petite quantité d'acide azotique, on sursature par quelques gouttes d'ammoniaque, et l'on évapore à sec, après quoi on reprend le résidu par quelques gouttes d'eau auxquelles on ajoute une goutte de nitrate d'argent : dans le cas de l'arsenic, un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent se forme immédiatement, tandis qu'avec l'antimoine on obtient un dépôt blanc d'antimoniate d'argent.

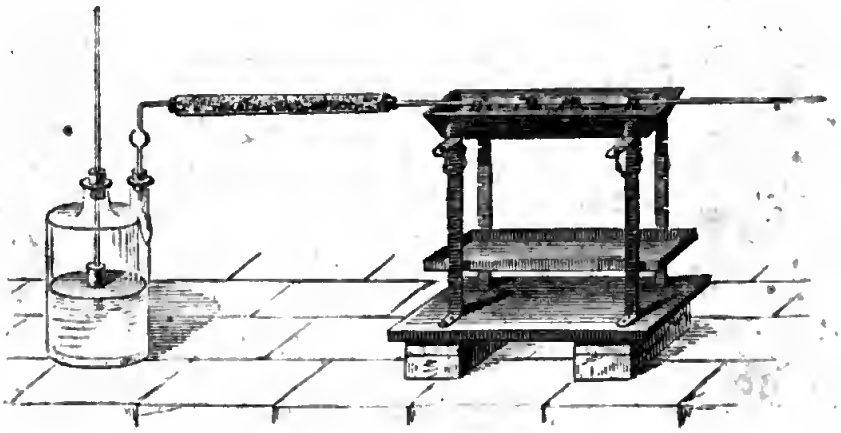
On peut encore faire usage des hypochlorites alcalins en dissolution très-étendue, qui font disparaître immédiatement les taches

arsenicales, et n'agissent qu'avec beaucoup de lenteur sur les taches d'antimoine.

Toutes simples que soient ces méthodes, elles exigent de la part de l'opérateur de grands soins dans l'exécution. Il est nécessaire, en outre, pour que l'expérience puisse porter la conviction dans l'esprit des juges, que les réactifs employés aient été préalablement essayés avec les soins les plus minutieux, afin de constater qu'ils ne renferment pas la moindre trace d'arsenic. On disposera donc parallèlement deux appareils exactement semblables, dans lesquels on introduira des réactifs identiques; avec l'un des deux on opérera à blanc, tandis qu'on versera dans l'autre la liqueur supposée contenir la substance arsenicale. C'est seulement en opérant dans de telles conditions qu'il sera possible à l'expert d'acquérir une certitude complète, et de la faire partager à ceux qui liront le procès-verbal de ses expériences.

On a tout récemment apporté à l'appareil de Marsh une modification des plus simples. Celle-ci consiste à remplacer le tube, à l'aide duquel on verse l'acide dans le flacon bitubulé (*fig.* 72), par

Fig. 72.



une tige pleine autour de laquelle on enroule un cylindre creux de zinc. Grâce à cette disposition, on peut modérer et même arrêter complétement au besoin le dégagement d'hydrogène.

On peut se servir d'un creuset en plombagine qu'on convertirait facilement en réchaud à l'aide de quelques trous percés à la main, mais il est préférable d'employer, comme précédemment, une grille à analyses.

Digitized by Google

CHAPITRE DOUZIÈME.

SOUFRE.

Propriétés physiques. — Cristallisation. — Dimorphisme. — Modifications que le soufre éprouve de la part de la chaleur. — Soufre mou. — Anomalie présentée par la vapeur du soufre. — Propriétés chimiques du soufre. = Extraction du soufre au moyen des terres imprégnées de cette substance. — Soufre brut. — Raffinage du soufre. — Soufre en fleur, soufre en canons. — Extraction du soufre au moyen des pyrites.

SOUFRE. Éq. = 16 ou 200.

§ 172. Pour se faire une idée nette des propriétés du soufre, il est nécessaire de le comparer au gaz oxygène. Bien que ces corps aient entre eux des analogies incontestables, analogies que nous aurons l'occasion de faire ressortir plus d'une fois dans ce Traité; bien que le soufre ait été connu dans les temps les plus reculés et que la plupart des phénomènes qu'il présente soient comparables à ceux que nous offre l'oxygène, on n'avait néanmoins tiré de son étude aucune déduction philosophique, résultat facile à concevoir si l'on considère que ce corps ne joue pas comme l'oxygène ce rôle important relativement à la constitution de l'air, de l'eau, des êtres organisés, de la croûte solide du globe. En mettant de côté ce rôle considérable de l'oxygène dans l'économie de la nature, j'essayerai de vous faire toucher du doigt les points de ressemblance qui existent entre ce corps et le soufre.

Les propriétés extérieures du soufre nous arrêteront peu. A la température ordinaire, c'est un corps solide, d'un jaune citron, inodore, insipide, d'une extrême friabilité, pouvant par conséquent facilement se réduire en poudre sous le pilon. Il est, en outre, mauvais conducteur du calorique, résultat qui ressort d'une manière évidente des expériences suivantes. Si l'on presse dans la main un bâton de soufre, on entend bientôt se manifester de

légers craquements qui se succèdent à des intervalles assez rapprochés, et le bâton ne tarde pas à se rompre, ce qui tient évidemment à l'inégale dilatation de cette substance. Que, d'une autre part, on allume un cylindre de soufre à l'une de ses extrémités, et l'on pourra facilement le tenir à la main près du point enflammé sans éprouver de sensation de chaleur sensible.

Le soufre a, de plus, la propriété de s'électriser par le frottement, propriété qui le rapproche des substances résineuses. Qu'on le frotte, en effet, soit avec un morceau de laine, soit avec une peau de chat, et l'on développera de l'électricité négative à sa surface.

Sa pesanteur spécifique est un peu variable; mais si l'on opère sur un échantillon de soufre bien cristallisé, cette pesanteur spécifique devient constante, elle est alors environ double de celle de l'eau.

§ 173. On détermine facilement la cristallisation du soufre à l'aide de méthodes variées que nous allons successivement passer en revue.

Ce corps, que l'on rencontre à l'état natif très-nettement cristallisé, se dissout facilement dans certains liquides, et notamment dans le sulfure de carbone; abandonne-t-on la dissolution à l'évaporation spontanée, on voit se déposer graduellement des cristaux réguliers, d'un beau jaune et d'une transparence parfaite. Les cristaux qu'on obtient par cette méthode présentent la même forme et le même aspect que le soufre cristallisé de la nature. C'est un octaèdre droit à base rhombe appartenant au quatrième système cristallin.

Le soufre étant susceptible de fondre à une basse température, on peut encore l'obtenir à l'état cristallisé par la fusion et la décantation dès que le surface du liquide commence à se figer. Pour se procurer une belle cristallisation de soufre, on introduit quelques kilogrammes de cette substance dans un grand creuset ou dans une terrine, on chauffe jusqu'à fusion complète de la masse, puis on abandonne le liquide à un refroidissement lent. Lorsque la surface est recouverte d'une croûte d'une épaisseur de 1 à 2 centimètres, on perce cette croûte avec un fer pointu, puis, après avoir enlevé cette dernière, on renverse le vase afin de faire écouler le plus complétement possible le soufre resté liquide. Tout l'intérieur du vase est alors traversé par de longues aiguilles trans-

parentes d'une couleur ambrée, qui possèdent une certaine flexibilité. Les cristaux obtenus dans cette circonstance présentent la forme d'un prisme oblique à base rhombe, forme qui appartient au cinquième système cristallin.

Haüy, le fondateur de la cristallographie, avait établi pour base de son système minéralogique que la forme cristalline était le meilleur élément qu'on pût employer pour reconnaître un minéral. Or le soufre vient précisément renverser ce système d'une manière complète, car ce corps, ainsi que l'expérience précédente nous le démontre, affecte deux formes bien différentes suivant qu'il cristallise par voie de fusion ou de dissolution, et, de plus, celles-ci sont incompatibles, c'est-à-dire qu'on ne saurait passer de l'une à l'autre par les procédés de la géométrie. C'est cette curieuse propriété qu'on désigne aujourd'hui sous le nom de *dimorphisme*. Or il existe évidemment dans les deux circonstances où s'est opérée la cristallisation du soufre une différence essentielle qu'il est bien facile de saisir. Ce dimorphisme est, en effet, déterminé par les conditions physiques sous l'influence desquelles la séparation du soufre sous forme solide peut s'effectuer. Ainsi le soufre cristallisé par fusion et refroidissement se solidifie vers 114 à 115 degrés, tandis que celui qu'on obtient au moyen de la dissolution et de l'évaporation spontanée cristallise à la température ordinaire. Or il est évident qu'en pareil cas la température à laquelle s'opère la cristallisation joue le principal rôle, et ce qui le prouve, c'est que si l'on prend du soufre cristallisé à 114 degrés, on observera que les cristaux, d'abord brillants, limpides et flexibles, perdront peu à peu leur transparence, deviendront opaques, friables, et se réduiront en une foule de petits cristaux qui, examinés au microscope, présenteront la même forme que ceux du soufre obtenus par la dissolution et l'évaporation spontanée. Si l'on renverse maintenant l'expérience, qu'on prenne du soufre cristallisé à la température ordinaire, et qu'on l'expose à une température insuffisante pour le fondre, à 105 degrés par exemple, l'équilibre des molécules sera pareillement détruit, les cristaux, primitivement transparents, deviendront opaques et se réduiront en une multitude de petits cristaux qui présenteront une forme prismatique.

§ 174. Indépendamment de cette curieuse propriété, le soufre en offre d'autres qui ne sont pas moins dignes d'intérêt. Par là

manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur, il présente des phénomènes qu'on n'avait jusqu'alors observés dans aucune autre substance, et qui permettent aujourd'hui d'expliquer certaines particularités dont on n'avait pu se rendre compte auparavant. Si l'on échauffe graduellement du soufre dans un petit matras, on le verra communément fondre vers 114 degrés : il devient alors très-coulant, limpide, et possède une fluidité comparable à celle d'une huile grasse. Mais l'échauffe-t-on davantage, l'amène-t-on à 160 ou 170 degrés, loin d'acquérir une liquidité plus grande à l'égal des autres substances, il s'épaissit et finit par acquérir un tel degré de viscosité, qu'on pourra renverser le matras qui le contient sans que l'on voie ce corps se déplacer; cependant il n'a pas changé de nature. Laisse-t-on, en effet, la température redescendre lentement à 114 degrés, le corps redevient fluide comme il l'était primitivement, et ce phénomène pourra se reproduire autant de fois qu'on le voudra.

Les travaux que M. Ch. Deville a publiés sur le soufre démontrent que de 120 à 160 degrés, il se manifeste un accroissement anormal dans la vitesse d'échauffement du soufre, tandis que de 190 à 230 degrés elle reste sensiblement constante; d'où l'on peut déduire que, pendant ces deux périodes, le soufre fondu laisse dégager une certaine quantité de chaleur qui y existait sous forme latente. C'est vers 230 degrés que le soufre présente ce maximum de viscosité; en portant plus haut la température, le soufre reprend peu à peu de la fluidité en présentant une couleur rouge-brun qui se fonce de plus en plus; enfin à la température de 440 degrés, il bout et se volatilise entièrement en produisant une vapeur incolore.

La densité de cette vapeur présente des anomalies fort curieuses qui dépendent de la température à laquelle s'effectue cette détermination. Opère-t-on à 500 degrés environ, on trouve, avec M. Dumas, le nombre 6,654; porte-t-on la température à 1000 degrés, ainsi que l'a fait M. Bineau dans une expérience récente, on arrive au nombre 2,218, qui est trois fois moindre que le précédent. Tel est le nombre qu'on déduirait pareillement de l'analyse de l'acide sulfhydrique en se basant sur les analogies chimiques si manifestes que ce composé présente avec la vapeur d'eau. Il existe donc pour la vapeur de soufre deux groupements parfaite-

Google

ment distincts; le dernier seul étant comparable à celui que nous offre l'oxygène.

§ 175. A ces faits si remarquables nous allons en ajouter un autre qui certes n'est pas moins surprenant. Vient-on à projeter dans l'eau froide du soufre chauffé à une température peu supérieure à sa fusion, alors qu'il est très-fluide, il se solidifie tout à coup, devient friable, et reprend l'aspect sous lequel on le connaît. Si, au contraire, on le projette dans l'eau froide, alors qu'il a été amené à une température un peu supérieure à celle à laquelle il possède son maximum de viscosité, il donne une substance élastique analogue jusqu'à un certain point au caoutchouc, qu'on pourra facilement étirer en fils minces. Pour que le phénomène réussisse le mieux possible, il est nécessaire de faire arriver le soufre dans l'eau sous la forme de filet très-mince. Dans ce dernier cas, le soufre n'a pas changé de nature, car, abandonné pendant quelques jours à lui-même, il manifeste toutes les propriétés que possède le soufre ordinaire.

Le tableau suivant résume les résultats si curieux observés par M. Dumas il y a plus de trente ans, relativement à l'action de la chaleur sur le soufre, résultats qu'a complétés M. Ch. Deville en multipliant les expériences.

NUMÉROS.	TEMPÉRATURES.	SOUFRE CHAUD.	SOUFRE REFROIDI SUBITEMENT par immersion dans l'eau à 0 degré.
1	114°	Très-liquide; jaune.	Globulaire; très friable; couleur ordinaire.
2	120	Très-liquide; jaune.	Globulaire; très-friable; couleur ordinaire.
3	140	Liquide; jaune foncé	Globulaire; friable; couleur ordinaire.
4	150	Commence à s'épaissir; jaune foncé.	Commence à former des filaments, mais ils sont cassants; jaune ordinaire.
5	170	Épais; jaune orangé.	Filaments mieux formés, mais toujours cassants au sortir de l'eau.
6	180	Visqueux; rougeâtre.	Jaune; filaments dont la ductilité persiste à peine quelques minutes.
7	190	Plus visqueux; rougeâtre.	Même état que pour 180 degrés.
8	200	Très-visqueux; rougeâtre.	Ductile d'abord; devient cassant au bout d'une demi-heure; jaune tirant vers le succin.
9	220	Très-visqueux; rougeâtre	D'abord mou et transparent; cassant après une demi-heure; couleur succin.
10	240	Un peu moins visqueux; rougeâtre.	Très-ductile et transparent; couleur succin.
11	260	Brun rougeâtre; un peu moins visqueux.	Très-mou et transparent; ductilité plus persistante; couleur succin un peu rougeâtre.
12	280	Brun rouge; moins visqueux	Très-mou et transparent; couleur de vin de Malaga.
13	300	Brun rouge; moins visqueux.	Même état, même coloration.
14	320	Brun rouge; plus liquide.	Donne à peine des filaments; mou et transparent; même coloration.
15	330 à 340°	Brun rouge; plus liquide.	Même état; même coloration.

Ces expériences démontrent qu'il n'est pas nécessaire de maintenir le soufre pendant longtemps à une température élevée pour obtenir le soufre mou. La seule condition à observer consiste à l'amener à une température d'environ 220 à 230, et de le couler, en le divisant, autant que possible, dans une masse d'eau suffisante pour obtenir un refroidissement rapide.

Les propriétés que nous venons de rapporter sont tellement étranges, qu'il semble au premier abord impossible d'en tenter une explication rationnelle. Tout le monde sait que le verre, l'acier et beaucoup d'autres corps acquièrent d'autant plus de dureté, que la

trempe qu'on leur a fait subir est plus forte. Le soufre, à l'encontre de ces corps, présenterait donc une propriété précisément inverse.

L'action que la chaleur exerce sur le soufre a porté quelques chimistes et quelques géomètres à envisager ce phénomène comme dû à la fixation d'une certaine quantité de chaleur combinée dans la substance elle-même, à mesure que cette chaleur se dissiperait, le soufre reprendrait ses propriétés primitives. Cette ingénieuse hypothèse a été vérifiée de la manière la plus complète par M. Regnault. En effet, réchauffe-t-on le soufre à une température de 90 à 95 degrés au lieu de l'abandonner à la température ordinaire, et l'on pourra facilement constater, si l'on dispose au centre de la masse la boule d'un thermomètre, que la température du soufre s'élève graduellement jusqu'à 114 degrés; ce corps fond et reprend alors toutes ses propriétés primitives.

§ 176. Le soufre trempé prend une couleur rouge plus ou moins foncée qu'il perd bientôt, mais qu'il garde d'autant plus longtemps, qu'il a été trempé plus près de son point d'ébullition : cette couleur rouge se conserve quelquefois après une nouvelle fusion et même une cristallisation. Le soufre mou renferme d'assez grandes quantités de soufre amorphe entièrement insoluble dans le sulfure de carbone : on peut obtenir cette modification en traitant le soufre mou par ce dernier dissolvant ou bien encore en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur les hyposulfites; chauffé vers 100 degrés, il reprend la propriété de cristalliser et devient de nouveau soufre ordinaire.

D'après des expériences récentes de M. Brodie, le soufre octaédrique et le soufre prismatique posséderaient des points de fusion différents; celui du premier serait placé à 114,5, et celui du second à 120 degrés.

Le soufre fondu, dont la température n'a pas dépassé 115 degrés, reste longtemps transparent après sa solidification, tandis qu'il devient opaque lorsqu'on a dépassé ce terme. Lorsqu'on chauffe le soufre fondu au delà de 120 degrés, le point de solidification change et s'abaisse au-dessous de 114°,5; c'est ce qui explique le point de fusion de 110 à 112 degrés qu'on attribue à ce corps dans tous les Traités de Chimie.

On comprend sans peine en effet que tout échantillon de soufre

purifié, soit par la fusion, soit par la distillation, doit constituer un mélange en proportions variables de plusieurs variétés, et par suite offrir un point de fusion qui dépendra de leurs quantités relatives.

Quel que soit donc l'état physique sous lequel on considère le soufre, il se manifeste sous deux modifications très-nettement tranchées : dimorphe lorsqu'il est solide, doué de capacités calorifiques différentes lorsqu'il est liquide, et possédant deux groupements moléculaires distincts lorsqu'il affecte l'état gazeux.

§ 177. Insoluble dans l'eau, le soufre se dissout en très-faible proportion dans l'alcool; l'éther bouillant en dissout un peu plus; les huiles volatiles le dissolvent mieux encore. En général, il se dissout assez bien dans les matières grasses ou bitumineuses; mais de tous ses dissolvants, le meilleur est sans contredit le sulfure de carbone. Tandis que le soufre octaédrique se dissout intégralement dans ce réactif, le soufre mou, le soufre en canon et la fleur de soufre du commerce ne s'y dissolvent qu'incomplétement, laissant un résidu complétement amorphe, d'un jaune plus ou moins foncé, suivant la température à laquelle il a été porté. Cette modification se produit principalement vers 140 degrés, température à laquelle le soufre s'approche du coefficient minimum de dilatation.

Le soufre est un corps combustible; il brûle dans l'air avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur suffocante. Il se combine dans ce cas à l'oxygène en produisant un composé gazeux, l'acide sulfureux. Il est nécessaire, pour que cette inflammation puisse se produire, que sa température soit portée à 250 degrés environ.

La combustion est plus vive lorsque, après l'avoir allumé en un de ses points, on le porte dans un vase rempli d'oxygène.

Il s'unit aussi directement à l'hydrogène, mais la combinaison se fait avec difficulté; de là la nécessité d'employer des voies détournées toutes les fois qu'on veut produire cette combinaison. Le charbon chauffé au rouge dans la vapeur de soufre brûle comme dans l'oxygène, disparaît et se change en sulfure de carbone. Le soufre s'unit directement au chlore, au brome et à l'iode. Il se combine également avec le phosphore; l'action est des plus vives, aussi doit-on employer les plus grandes précautions lorsqu'on veut opérer cette combinaison. Suivant les proportions respectives des

Digitized by Google

matières employées, on peut obtenir trois composés distincts qui correspondent aux acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique.

Il s'unit également aux métaux; quelques-uns d'entre eux même, tels que le fer et le cuivre, peuvent brûler dans la vapeur de soufre à la température rouge avec autant d'énergie que dans l'oxygène.

§ 178. M. Berthelot a récemment émis une hypothèse fort ingénieuse relativement aux états que le soufre affecte dans ses divers composés: c'est ainsi qu'il admet que les combinaisons dans lesquelles le soufre fonctionne comme élément électro-négatif ou comburant (sulfures), le renferment sous sa variété soluble et cristallisable, tandis que les acides sulfureux et sulfurique, chlorures et bromures de soufre, etc., dans lesquels il joue le rôle d'élément électro-positif ou combustible, le contiendraient sous sa modification amorphe et insoluble.

Si, lorsqu'on le dégage d'une combinaison dans laquelle il est électro-négatif, d'un sulfure par exemple, par un corps oxydant, celui-ci se sépare sous sa forme amorphe ou combustible, contrairement à ce qui devrait se produire; cela tient, suivant M. Berthelot, à ce qu'en naissant, pour ainsi dire, il affecte l'état qu'il doit prendre dans la combinaison oxygénée qu'il tend à former et dans laquelle il va changer de rôle. D'où il suit que les états du soufre libre se trouveraient liés de la manière la plus étroite au rôle qu'il joue dans les combinaisons.

Cette manière ingénieuse de considérer les deux états particuliers sous lesquels on connaît le soufre comme correspondants aux états électriques qu'il affecte dans les combinaisons chimiques, ne paraît pas s'accorder avec les expériences délicates et multipliées qu'a publiées récemment M. Cloëz sur cette importante question.

Il résulte en effet des recherches intéressantes de cet habile chimiste que les modifications que présente ce corps au sortir de ses combinaisons, tiennent bien plutôt aux conditions physiques sous l'influence desquelles il se sépare, ainsi qu'à l'influence des agents en présence desquels il se trouve au moment de sa mise en liberté, qu'à l'état qu'il affectait dans la combinaison.

C'est ainsi que l'électrolyse de l'acide sulfhydrique fournit, aussi bien que celle de l'acide sulfureux, du soufre dont une partie seu-

lement se dissout avec facilité dans le sulfure de carbone, tandis que l'autre refuse obstinément de s'y dissoudre ; et ce phénomène se reproduit toujours identique, bien qu'on fasse varier l'intensité du courant.

D'une autre part, le soufre amorphe ou électro-positif se combine beaucoup plus aisément avec l'hydrogène et certains métaux que le soufre électro-négatif ou cristallisable, contrairement à ce qui devrait encore se produire dans l'hypothèse de M. Berthelot.

N'existerait-il pas entre le soufre cristallisable et le soufre amorphe des relations analogues à celles qu'on observe entre l'oxygène ordinaire et l'oxygène ozoné? Le soufre amorphe ne représenterait-il pas l'état naissant de ce corps, état qu'à la manière de l'oxygène ozoné il tend à perdre spontanément avec lenteur et rapidement sous l'influence de certains agents, conformément à ce que nous présente le singulier corps désigné sous le nom d'*ozone* par Schoenbein, à qui l'on en doit la découverte.

§ 179. Le soufre nous vient de Sicile; on le rencontre dans les terrains volcaniques, dans les volcans éteints eux-mêmes, mêlé à une forte proportion de terre. Son gisement principal consiste en amas irréguliers au milieu des marnes bitumineuses, de couches de gypse et de calcaire qui appartiennent à la formation crayeuse.

On peut diviser en deux les procédés à l'aide desquels on se procure le soufre dans les arts. Dans les premiers on se borne à purifier le soufre natif qui renferme, à l'état de mélange, des proportions plus ou moins considérables de matières terreuses; les derniers sont fondés sur la décomposition qu'éprouvent certains sulfures de la part de la chaleur.

La purification du soufre natif se compose de deux distillations, l'une qu'on exécute grossièrement sur le lieu même de son extraction, l'autre faite avec plus de soin sur le lieu de sa consommation. Le soufre est chauffé dans de grands pots en terre (*fig.* 73) mis en communication par un tube partant de leur partie supérieure avec d'autres pots semblables tenus à la température ordinaire : le soufre distille des premiers vases dans les seconds. D'habitude on dispose un grand nombre de pots qu'on range dans le même fourneau, qui prend le nom de *fourneau de galère ;* mais dans cette distillation rapide beaucoup de terre se trouve nécessairement entraînée par projection avec le soufre, et il faut, dans

les lieux mêmes de sa consommation, lui faire subir une deuxième purification.

Fig. 73.

A Marseille, où cette purification se fait sur une très-grande échelle, on opère de la façon suivante. On introduit du soufre fondu dans une chaudière en fonte A (*fig.* 74), qui présente la forme d'une cornue; on chauffe de façon à distiller le soufre, et l'on recueille ses vapeurs dans une chambre en maçonnerie; la condensation s'opère sur les parois froides.

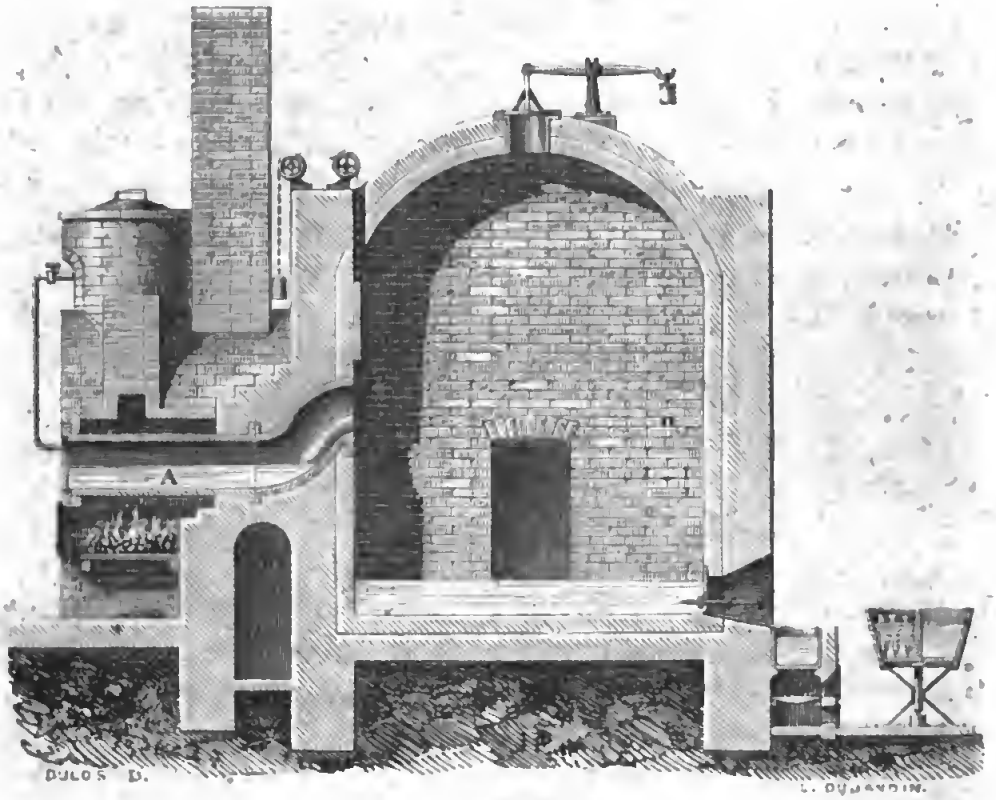
Dans cette chambre on a disposé des soupapes (*fig.* 74) qui permettent à l'air intérieur échauffé de sortir sans que l'air extérieur puisse rentrer.

Si l'on fait marcher la distillation avec une rapidité telle, que 1800 kilogrammes soient sublimés en vingt-quatre heures, les parois s'échaufferont assez pour que le soufre vienne couler à l'état liquide sur le fond de la chambre; au moyen d'une cannelle on l'écoulera dans une chaudière, où des ouvriers le puiseront pour le verser dans des moules en buis coniques, qu'on refroidit en les plongeant dans un baquet (*fig.* 75): on obtient de la sorte le soufre sous la forme particulière connue sous le nom de *soufre en canons*.

Mais si l'on ne distille en vingt-quatre heures que 300 kilogrammes de soufre, la vapeur rencontrant une atmosphère dont la température est inférieure à celle de la fusion de ce corps, ce

dernier se déposera contre les parois de la chambre à l'état d'une

Fig. 74.



poudre ténue, qu'on détache avec des balais et qu'on vend dans le commerce sous le nom de *fleurs de soufre*.

Fig. 75.

J'ai dit au commencement qu'on introduisait du soufre fondu dans la chaudière A; en effet, autrefois on y mettait le soufre solide, mais il se produisait fréquemment des mélanges détonants provenant sans doute de la combinaison de l'air échauffé avec la vapeur de soufre et le gaz hydrogène sulfuré résultant de la décomposition des matières organiques qui souillent le soufre brut; maintenant le soufre est fondu dans une chaudière en fonte qu'on chauffe à l'aide de la chaleur perdue du foyer. Ce soufre laisse déposer par la fusion les matières terreuses auxquelles il était mêlé, on le décante ensuite dans la chaudière où il doit se distiller.

§ 180. Malgré l'immense consommation du soufre, on n'a point

encore à craindre l'épuisement des terrains sulfureux; mais si quelque guerre venait à en empêcher l'importation en France, celle-ci pourrait en retirer abondamment de son propre sol. Le sulfate de chaux, qui forme des montagnes entières, en renferme, en effet, 18 pour 100. La pyrite de fer, si commune dans certaines localités, dont la formule est FeS^2, et qu'on nomme *pyrite martiale*, en contient pareillement une quantité très-considérable, environ 50 pour 100, qu'elle ne peut abandonner en entier, car elle se change par la chaleur en pyrite magnétique, qui contient elle-même du soufre; mais elle en abandonne 15 à 18 pour 100 au moins. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$3\,FeS^2 = Fe^3S^4 + S^2.$$

Ce mode d'extraction du soufre rappelle la préparation de l'oxygène au moyen de la distillation du peroxyde de manganèse qui ne fournit également que le tiers de l'oxygène qu'il renferme en laissant un résidu Mn^3O^4 analogue à la pyrite magnétique Fe^3S^4.

Dartigues avait introduit en France ce mode de préparation usité depuis longtemps en Saxe et en Bohême. La distillation se fait d'ordinaire dans des tuyaux en terre réfractaire ou en fonte, maçonnés dans des fourneaux de galère. Le soufre est condensé dans un récipient en fonte recouvert avec des lames de plomb. Le résidu n'est point sans utilité; car, par son exposition à l'air, il s'oxyde et se transforme en sulfate de fer qu'on emploie dans l'industrie.

Le soufre a de nombreuses applications dans les arts, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison.

Libre, il est employé pour la fabrication des allumettes; il sert à prendre des empreintes; il entre en outre, comme ingrédient, dans la fabrication de la poudre à canon.

Il est encore employé comme moyen thérapeutique dans le traitement de certaines maladies de la peau.

Combiné à l'oxygène, il donne deux produits importants, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

CHAPITRE TREIZIÈME.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

Préparation de l'acide sulfureux par l'oxydation du soufre, par la réduction partielle de l'acide sulfurique. — Propriétés physiques de l'acide sulfureux. — Liquéfaction de ce gaz. — Propriétés chimiques. — Action de l'oxygène, de l'hydrogène, du charbon, du chlore, etc. — Action de l'eau. — Dissolution d'acide sulfureux. — Combinaisons de l'acide sulfureux avec l'eau. — Composition de l'acide sulfureux. = Divers modes de préparation de l'acide sulfurique anhydre : 1° par la combinaison directe des gaz sulfureux et oxygène secs sous l'influence de l'éponge de platine; 2° par la distillation ménagée de l'acide sulfurique de Nordhausen; 3° par la distillation du bisulfate de soude anhydre. = Propriétés de l'acide sulfurique anhydre. = Préparation et propriétés de l'acide sulfurique de Nordhausen. — Acide sulfurique monohydraté. — Propriétés. — Distillation. — Action de l'eau. — Examen des divers hydrates d'acide sulfurique. — Composition de l'acide sulfurique. — Réactions sur lesquelles est fondée la préparation de l'acide sulfurique hydraté. — Fabrication de cet acide dans les arts. — Acide hyposulfureux. — Série thionique. — Acide hyposulfurique. — Acides hyposulfurique monosulfuré, bisulfuré, trisulfuré.

ACIDE SULFUREUX. Éq. = 32 ou 400.

§ 181. Le soufre, chauffé dans l'air ou dans l'oxygène pur, brûle avec une flamme d'un bleu pâle, et disparaît entièrement en se transformant en acide sulfureux mêlé de quelques traces d'acide sulfurique. Ce procédé, fort simple et fort commode lorsqu'il s'agit de préparer de grandes masses d'acide sulfureux pour les besoins de l'industrie, ne saurait être employé dans les laboratoires pour la préparation de ce gaz.

L'acide sulfureux peut être obtenu par diverses méthodes que nous allons décrire successivement.

La première consiste à chauffer dans une cornue de terre un mé-

Digitized by Google

lange de 1 partie de fleur de soufre avec 4 à 5 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. Une partie du soufre s'oxyde aux dépens de l'oxygène du peroxyde de manganèse, en fournissant de l'acide sulfureux, tandis que l'autre partie s'unit au métal pour former un sulfure. La réaction s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$2S + MnO^2 = MnS + SO^2.$$

§ 182. Au lieu d'oxyder le soufre, on trouve qu'il est généralement préférable de faire subir à l'acide sulfurique une désoxydation partielle.

L'acide sulfurique se rencontre en effet à très-bas prix dans les arts, et comme il tend à se dédoubler, sous l'influence seule de la chaleur, en oxygène et acide sulfureux, on conçoit qu'il suffira de faire agir sur cet acide un corps avide d'oxygène pour que ce dernier, s'emparant d'une portion de ce gaz, mette l'acide sulfureux en liberté.

Certains métaux conviennent très-bien à cette préparation. Supposons qu'on prenne du mercure, par exemple, on aura.

$$2(SO^3, HO) + Hg = SO^3, HgO + SO^2 + 2HO.$$

Il est nécessaire de faire passer le gaz à travers un flacon laveur, destiné à retenir l'acide sulfurique qui pourrait être entraîné pendant la réaction. Il faut encore éviter d'employer un métal capable de décomposer l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique; car, dans ce cas, il se dégagerait à la fois de l'acide sulfureux et de l'hydrogène, et l'on obtiendrait alors un produit impur.

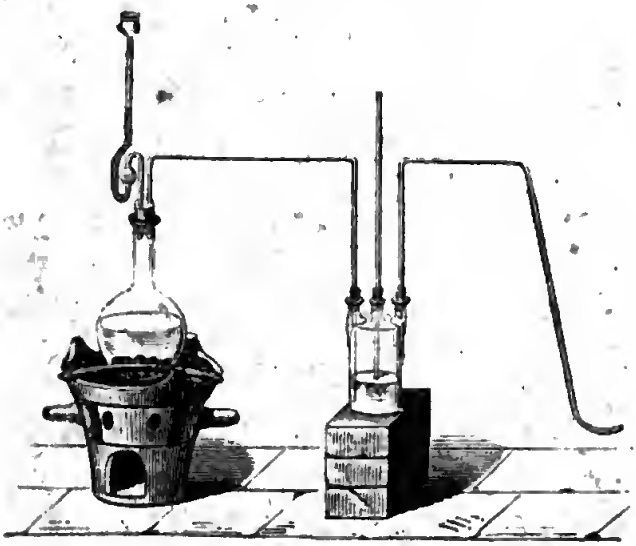
On peut substituer au mercure de la tournure de cuivre (*fig.* 76), ce qui rend l'opération plus économique; mais celle-ci, par contre, devient plus difficile à conduire. Dans ce dernier cas, il faut enlever les charbons dès que le gaz commence à se dégager, sans quoi la masse se boursouflerait tellement, qu'une portion de liquide et de tournure de cuivre pourrait se trouver entraînée dans le tube de dégagement. Dès que cette réaction vive, qui se manifeste au début, est apaisée, l'opération peut être conduite avec la plus grande régularité.

La réaction s'explique de même qu'avec le mercure :

$$2(SO^3, HO) + Cu = SO^3, CuO + SO^2 + 2HO.$$

§ 183. Les métaux ne sont pas les seuls corps qui puissent opérer la désoxydation de l'acide sulfurique, on peut employer à cet

Fig. 76.



usage certains métalloïdes dont le prix est très-bas, et notamment le carbone. Il se forme, dans ce cas, de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, qui se dégagent simultanément. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2\,SO^3 + C = 2\,SO^2 + CO^2.$$

Le mélange de l'acide carbonique avec l'acide sulfureux ne présente aucun inconvénient quand on se propose d'obtenir une dissolution aqueuse d'acide sulfureux ou lorsqu'on veut faire servir ce gaz à la préparation des sulfites, parce que l'eau qui en est saturée ne peut plus dissoudre d'acide carbonique, et que l'acide sulfureux en excès expulse l'acide carbonique des carbonates.

On voit d'après ce que nous venons de dire que toutes les fois qu'on voudra se procurer l'acide sulfureux, sous forme de gaz, dans un état de pureté complète, il sera nécessaire de faire agir sur l'acide sulfurique des corps incapables de produire en même temps des substances gazeuses.

§ 184. L'acide sulfureux est un gaz incolore. Son odeur piquante et suffocante est bien connue de tout le monde, c'est celle que répand une allumette soufrée que l'on enflamme. Respiré même dans une assez grande quantité d'air, il provoque la toux et produit des

suffocations. Sa densité est égale à 2,234. Un litre de ce gaz pèse par conséquent $2^{gr},885$. L'équivalent de l'acide sulfureux, rapporté à l'hydrogène, est représenté par le nombre 32. Il fait passer la teinture de tournesol au rouge clair et la décolore ensuite.

§ 185. Le gaz sulfureux se liquéfie, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, à une température de — 10 à — 12 degrés. Rien de plus facile que de se procurer l'acide sulfureux liquide dans les laboratoires. Il suffit à cet effet de faire arriver le gaz soigneusement desséché dans un tube en U (*fig.* 77), qu'on entoure d'un mélange de sel marin et de glace pilée, ou mieux encore, si l'on peut, d'un mélange de neige et de chlorure de calcium cristallisé. Dans ce dernier cas, la liquéfaction est tellement complète, qu'on ne sent pas l'odeur caractéristique de l'acide sulfureux à l'extrémité de la branche du tube en U opposée à celle par laquelle le gaz arrive, alors même que le courant est assez rapide.

Fig. 77.

Pour recueillir de grandes quantités de ce liquide, on pratique ordinairement à la partie inférieure du tube en U une ouverture à laquelle on soude un tube d'un petit diamètre, qu'on peut engager, à l'aide d'un bouchon, dans un matras ou dans un ballon; c'est dans ce réservoir que le liquide se rassemble à mesure qu'il se produit: on arrête l'opération dès que le vase se trouve rempli aux deux tiers ou aux trois quarts de sa capacité. Si le col du ballon a été préalablement étiré à la lampe en un de ses points, il sera facile de conserver l'acide liquéfié aussi longtemps qu'on voudra, en projetant le dard du chalumeau sur la partie étranglée, afin de déterminer une fermeture complète.

On peut encore se procurer très-facilement l'acide sulfureux sous forme liquide en introduisant dans un matras d'essayeur un

mélange de 2 parties en poids d'acide sulfurique anhydre et de 1 partie de soufre en fleur desséché. On ferme le matras à la lampe et l'on abandonne le mélange à lui-même. La liquéfaction de l'acide sulfurique commence immédiatement en manifestant une coloration d'un bleu indigo très-riche. Au bout de quelques jours, la transformation en acide sulfureux liquide et incolore est complète. Si le soufre a été employé en léger exces, il se sépare sous la forme de cristaux aiguillés.

Ainsi liquéfié, l'acide sulfureux est incolore et très-mobile ; sa densité est de 1,42. En reprenant l'état gazeux, il produit un abaissement considérable de température. Si l'on verse, par exemple, de l'acide sulfureux liquide sur la boule d'un thermomètre entouré de ouate, le froid produit est assez considérable pour déterminer la congélation du mercure. En employant un thermomètre à alcool pour faire cette expérience, il est facile de s'assurer que l'abaissement de température peut aller jusqu'à — 57 degrés dans l'air. En opérant dans le vide, en présence de substances alcalines destinées à absorber les vapeurs acides à mesure qu'elles se produisent, on peut obtenir un froid de — 68 degrés. A la température de — 76 degrés, il se solidifie.

Voici, d'après M. Faraday, le tableau des tensions de la vapeur de ce corps à différentes températures.

TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.
—17°,78	0,725	+ 4°,44	1,78	+29°,44	4,00
—12,22	0,92	+ 8,05	2,00	+32,22	4,35
—10,00	1,00	+ 8,89	2,06	+33,89	4,50
— 7,22	1,12	+13,33	2,42	+36,67	5,00
— 5,00	1,23	+14,44	2,50	+37,78	5,16
— 3,33	1,33	+17,78	2,76	+40,00	5,50
— 0,35	1,50	+20,00	3,00	+43,33	6,00
0,00	1,53	+23,05	3,28	"	"
+ 0,56	1,57	+24,90	3,50	"	"

Comme tous les gaz qui, à la température ordinaire, sont voi-

sins de leur point de liquéfaction, l'acide sulfureux s'écarte sensiblement de la loi de Mariotte; il ne la suit qu'à des températures très-notablement supérieures à la température ordinaire de l'atmosphère.

§ 186. Une chaleur très-intense n'opère pas la décomposition de l'acide sulfureux, résultat qu'il était facile de prévoir, la combinaison des deux éléments qui le constituent pouvant s'opérer aux températures les plus élevées. L'acide sulfureux et l'oxygène bien secs sont sans action l'un sur l'autre, soit qu'on opère à la température ordinaire, soit qu'on fasse intervenir la chaleur; si, dans ce dernier cas, on dispose sur le trajet des gaz de la mousse de platine, leur combinaison s'opère immédiatement, et l'on obtient de l'acide sulfurique anhydre.

L'hydrogène n'agit pas à froid sur le gaz sulfureux : au rouge, il y a décomposition, de la vapeur d'eau prend naissance, et l'on obtient un dépôt de soufre. Pour cette expérience, il suffit de faire passer un courant de ces deux gaz à travers un tube de porcelaine incandescent.

Le charbon décompose également l'acide sulfureux à l'aide de la chaleur; il se produit du sulfure de carbone, et l'on obtient de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique, suivant que la température est plus ou moins élevée.

L'acide sulfureux et le chlore ne réagissent point l'un sur l'autre, soit que le mélange se trouve placé dans l'obscurité, soit qu'on l'abandonne à la lumière diffuse; mais si l'on fait intervenir la lumière du soleil, les deux gaz se combinent en produisant un liquide dont l'odeur est suffocante. Il bout à 77 degrés. Sa densité sous forme liquide est de 1,66. Le produit, qui résulte de l'union de volumes égaux des deux gaz et dont la composition est représentée par la formule

$$SO^2Cl,$$

a reçu le nom d'*acide chlorosulfurique;* la densité de sa vapeur, trouvée par l'expérience égale à 4,66, démontre que la formule précédente correspond à 4 volumes de vapeur. Ce composé se détruit sous l'influence de l'eau, en produisant des acides chlorhydrique et sulfurique. On obtiendrait directement ce résultat en faisant réagir le chlore sur une dissolution de gaz sulfureux. C'est

ce qu'exprime l'équation

$$SO^2 + Cl + 2HO = SO^3, HO + ClH.$$

En faisant passer un courant d'acide sulfureux bien sec à travers une dissolution d'iode, dans l'esprit de bois, on obtient un liquide brun très-dense, que l'eau décompose comme le précédent et dont la composition entièrement analogue est représentée par la formule

$$SO^2, I;$$

c'est l'*acide iodosulfurique*.

Les métaux facilement oxydables, tels que le zinc et le fer, n'exercent pas d'action à froid sur le gaz sulfureux sec; ils le décomposent à une température élevée, en formant des sulfures et des oxydes.

§ 187. L'eau dissout environ 50 fois son volume d'acide sulfureux. Pour préparer cette dissolution d'une manière économique, on fait agir du charbon ou des copeaux de bois sur de l'acide sulfurique concentré, qu'on chauffe à l'aide de quelques charbons : l'acide carbonique et l'oxyde de carbone ne peuvent nuire d'après la remarque que nous avons faite plus haut § 183.

On fait arriver le gaz dans de l'eau distillée qu'on a soin de faire bouillir au moment où on veut l'employer et qu'on introduit encore tiède dans un appareil de Woulf, et l'on continue d'y faire passer le courant gazeux jusqu'à saturation du liquide. Pour conserver cette dissolution, il faut la placer dans des flacons bouchés dont le goulot doit plonger dans le mercure. Sans cette précaution, la dissolution s'altérerait d'une manière très-rapide, en raison de l'affinité que l'acide sulfureux possède pour l'oxygène quand ces gaz se trouvent en présence de l'eau. Il se produit alors de l'acide sulfurique dont il est facile de démontrer la formation, en ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'une dissolution d'un sel de baryte; on obtient alors un précipité blanc plus ou moins abondant de sulfate de baryte, tandis que, si l'acide sulfureux est pur, le liquide n'est nullement troublé.

L'acide sulfureux forme avec l'eau plusieurs combinaisons définies. Il y a vingt-cinq ans environ, M. de la Rive observa que lorsqu'on fait arriver dans une éprouvette entourée d'un mélange de glace et de sel un courant de gaz sulfureux humide, il se dépose

Digitized by Google

contre les parois des cristaux incolores et lamelleux auxquels l'analyse assigne la formule

$$SO^2 + 14\,HO.$$

Plus récemment, M. Isidore Pierre, refroidissant à — 6 degrés une dissolution saturée d'acide sulfureux à travers laquelle il dirigeait un courant de ce gaz, a vu se déposer au bout de quelque temps, et en très-grand nombre, des cristaux transparents, accolés les uns aux autres, rappelant le nitre par leur aspect. Ces cristaux constituent un nouvel hydrate d'acide sulfureux dont la composition serait exprimée par la formule

$$SO^2 + 9\,HO.$$

Enfin, de son côté, M. Döpping a vu se séparer, d'une dissolution saturée d'acide sulfureux refroidie vers o degré, des cristaux présentant la forme de cubes agglomérés dont la composition serait exprimée par la formule très-simple

$$SO^2, HO.$$

§ 188. L'acide sulfureux liquide et l'acide hypoazotique, introduits dans un tube bouché, réagissent graduellement l'un sur l'autre, et l'on obtient finalement des cristaux incolores que surnage un liquide mobile bleu foncé. Ce dernier est de l'acide azoteux ; les cristaux possèdent une composition qui correspond à la formule

$$S^2\,AzO^9.$$

Leur formation s'explique au moyen de l'équation suivante :

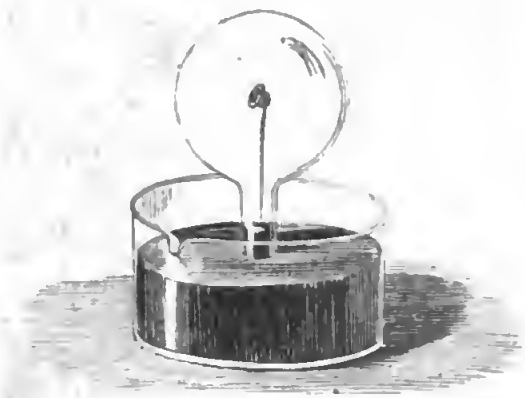
$$2\,SO^2 + 2\,AzO^4 = AzO^3 + S^2\,AzO^9.$$

Nous aurons lieu de revenir sur plus loin ces cristaux, en parlant de la fabrication de l'acide sulfurique telle qu'on la pratique dans les arts.

Sous l'influence de la potasse, le gaz sulfureux se combine au bioxyde d'azote à une basse température, en formant un produit bien défini cristallisable dont on doit la découverte à M. Pelouze, et auquel ce chimiste a donné le nom de *nitrosulfate de potasse*. Ce sel se décompose lorsqu'on le chauffe, donne pour résidu du sulfate de potasse et laisse dégager du protoxyde d'azote pur.

§ 189. La composition du gaz sulfureux peut facilement s'établir au moyen de la synthèse; il suffit, en effet, de placer au centre d'un ballon (*fig.* 78) rempli de gaz oxygène pur et sec, et dont le col est renversé sur le mercure, un fragment de soufre qu'on enflamme au moyen d'un miroir ardent. Le soufre brûle et disparaît graduellement en se transformant en acide sulfureux; il est facile de s'assurer que, dans cette expérience, le gaz n'a pas sensiblement changé de volume : on en conclura nécessairement que l'acide sulfureux renferme son propre volume d'oxygène.

Fig. 78.



Si donc de la densité de l'acide sulfureux.....	2,234
on retranche celle de l'oxygène.....	1,106
il reste.....	1,128

nombre très-voisin de 1,108, qui représente le $\frac{1}{6}$ de la densité de la vapeur du soufre, ou mieux la moitié de la densité de cette vapeur prise à 1000 degrés.

On conclura nécessairement de cette expérience que

1 vol. acide sulfureux = 1 vol. oxygène + $\frac{1}{2}$ vol. vapeur de soufre.

En poids, on trouve que l'acide sulfureux renferme :

Soufre.....	50
Oxygène.....	50
	100

on bien encore

Soufre.....	16
Oxygène.....	16
	32

Or 16 représentant l'équivalent du soufre et 8 celui de l'oxygène, on peut déduire de cette expérience que 1 équivalent d'acide sul-

fureux renferme 1 équivalent de soufre et 2 équivalents d'oxygène. La composition de l'acide sulfureux sera donc représentée par la formule

$$SO^2.$$

§ 190. L'acide sulfureux jouit de la propriété de décolorer un grand nombre de matières colorantes d'origine organique. Des pétales de roses ou de violettes qu'on plonge dans de l'acide sulfureux gazeux ou dissous perdent bientôt leur couleur. Ici la couleur n'est pas détruite comme avec le chlore, elle n'est que masquée; ce qui le prouve du reste d'une façon incontestable, c'est qu'en plongeant les pétales décolorés dans une eau faiblement alcaline, on observe les modifications de couleur qu'éprouve la matière colorante elle-même.

Les arts tirent parti de cette propriété pour le blanchiment des étoffes de nature animale, telles que la laine et la soie, que le chlore altérerait profondément. A cet effet on suspend les étoffes mouillées dans une chambre où l'on brûle du soufre; l'acide sulfureux qui résulte de cette combustion se condense alors sur les étoffes humides et réagit sur la matière colorante. On peut s'en servir de même pour enlever les taches de fruits rouges sur le linge; il faut seulement avoir la précaution de le laver à grande eau, sans quoi la tache reparaîtrait par la dessiccation, et d'ailleurs, en présence de l'étoffe, l'acide sulfureux se changerait promptement en acide sulfurique et la brûlerait.

On emploie pareillement cet acide avec succès dans le traitement des maladies cutanées.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. Éq. = 40 ou 500.

§ 191. De même que les acides azotique et phosphorique, l'acide sulfurique peut être obtenu sous deux formes distinctes, à l'état anhydre et à l'état hydraté; nous commencerons par décrire les propriétés de l'acide anhydre.

L'acide sulfurique anhydre peut s'obtenir directement, ainsi que nous l'avons dit plus haut, § 186, en faisant passer un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène desséchés à travers un tube de verre renfermant de la mousse de platine, dont on porte la température à 200 ou 300 degrés.

Le platine, dans cette circonstance comme dans le cas où il détermine la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène, n'agit que par sa présence. On peut recueillir l'acide ainsi produit en faisant arriver les vapeurs dans un tube en U plongeant dans un mélange de glace et de sel.

Cet acide peut s'obtenir plus aisément en soumettant à une distillation ménagée l'acide connu dans les arts sous le nom d'*acide sulfurique fumant* de Saxe ou de Nordhausen.

Ce produit n'est, en effet, qu'une dissolution d'acide anhydre dans l'acide hydraté; l'acide anhydre bouillant à 30 degrés, tandis que l'acide hydraté bout à 325 degrés, on comprend que la séparation de ces deux corps puisse facilement s'effectuer par la distillation.

Pour retirer l'acide anhydre, on introduit l'acide de Nordhausen dans une cornue de verre qu'on chauffe très-légèrement; ce composé se dégage bientôt alors sous la forme d'épaisses fumées que l'on condense dans un matras convenablement refroidi, sous forme d'aiguilles longues et blanches semblables à l'amiante. Pour conserver cet acide, il suffit de fermer le matras à la lampe.

On peut enfin préparer l'acide sulfurique anhydre en soumettant le bisulfate de soude anhydre $2(SO^3)NaO$ à l'action d'une température insuffisante pour opérer la décomposition de cet acide. On se procure facilement ce bisulfate en faisant réagir un excès d'acide sulfurique concentré sur le sulfate de soude du commerce débarrassé de son eau de cristallisation, puis on chauffe graduellement le mélange jusqu'au rouge sombre. La matière se boursoufle et donne un liquide limpide qu'on coule en plaques; c'est cette matière qui constitue le sulfate anhydre.

Pour en retirer l'acide anhydre, il suffit d'introduire ce sel dans une cornue et de le chauffer au-dessus du rouge sombre; le sel se décompose alors en acide sulfurique anhydre qu'on peut recueillir dans un récipient refroidi, tandis qu'on obtient pour résidu du sulfate de soude sec qui peut servir à la préparation d'une nouvelle dose de bisulfate.

§ 192. Ainsi préparé, l'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire; il fond à 25 degrés, et bout entre 30 et 35 degrés. Sa densité est de 1,97. Les vapeurs, qui sont très-denses, sont incolores et répandent d'épaisses fumées, ce qui tient à la

combinaison de cet acide avec la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, et, par suite, à la formation d'un composé dont la tension est moindre que celle de l'eau pure.

La densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre a été trouvée par l'expérience directe de 2,763, ce qui correspond à 2 volumes de vapeur. En effet,

en ajoutant à 1 volume de vapeur de soufre.....	= 2,212
3 fois la densité de l'oxygène.....	= 3,317
on obtient le nombre.....	5,529
qui, divisé par 2, donne.....	2,7615

et s'accorde parfaitement, comme on le voit, avec le résultat de l'expérience.

ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN.

§ 193. On rencontre dans le commerce, sous le nom d'*acide sulfurique fumant*, d'*acide sulfurique glacial* ou *acide de Nordhausen*, un produit qui nous a servi précédemment, § 186, à préparer d'une manière commode l'acide sulfurique anhydre. Cet acide, qui n'est qu'un mélange d'acide anhydre et d'acide monohydraté, jouissant de la propriété de dissoudre l'indigo plus facilement que ne le fait l'acide sulfurique au maximum de concentration, est employé, de préférence à ce dernier, pour opérer la dissolution de cette matière colorante. Telle est la seule application de ce produit, dont on prépare annuellement environ 30,000 kilogrammes.

La préparation de l'acide fumant s'effectue au moyen de la distillation du sulfate de protoxyde de fer desséché, substance qu'on obtient en abondance par le grillage de la pyrite de fer. Le sulfate de fer cristallisé, tel qu'on le trouve dans le commerce, renferme 7 équivalents d'eau : sa composition est exprimée par la formule

$$SO^3, FeO + 7HO.$$

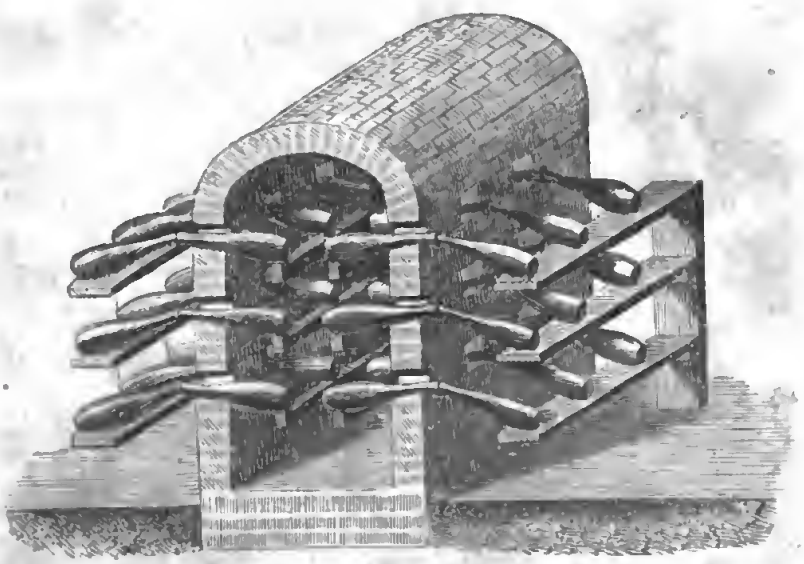
Sous l'influence d'une élévation de température peu considérable, il perd facilement 6 équivalents d'eau ; une plus haute température est nécessaire pour le débarrasser du septième qu'il retient plus opiniâtrément. On conçoit dès lors que s'il est facile d'opérer la déshydratation complète du sulfate de fer, lorsqu'on agit sur une

petite quantite de matière, il n'en est plus de même quand on opère sur une masse un peu considérable, les parties centrales pouvant retenir encore une proportion d'eau fort appréciable alors que celles qui sont directement en contact avec les parois sont assez échauffées pour que le sel lui-même se décompose. Si l'on introduit cette substance autant desséchée que possible dans des cornues de terre dont on porte la température au rouge sombre, elle se décompose en laissant dégager de l'acide sulfureux en même temps qu'on obtient pour résidu du sulfate basique de sesquioxyde de fer. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2(SO^3, FeO) = SO^2 + SO^3, Fe^2O^3.$$

Si l'on élève encore davantage la température, le sulfate basique se décompose à son tour, en laissant dégager de l'acide sulfurique anhydre et donnant pour résidu du sesquioxyde de fer, sous la forme d'une poussière brun-rougeâtre connue sous le nom de *colcothar*. Si le sulfate de fer était absolument sec, il ne se dégagerait donc que de l'acide anhydre; mais comme il est difficile d'atteindre ce résultat, ce dernier est toujours accompagné d'une certaine quantité d'acide sulfurique hydraté. Ce sont ces vapeurs qu'on fait rendre dans des vases (*fig.* 79) contenant déjà de l'acide sulfurique

Fig. 79



monohydraté, qui le dissout en donnant naissance au produit qu'on

désigne sous le nom d'*acide sulfurique fumant*. Ce dernier est plus dense que l'acide ordinaire, et opère la dissolution de certains corps que l'acide ordinaire ne saurait dissoudre, ce qui tient à la présence de l'acide anhydre qu'il renferme.

Si l'on recueille les premiers produits de la distillation de l'acide fumant du commerce, on obtient un liquide qui cristallise à la température ordinaire. Les cristaux, débarrassés par l'égouttage du liquide qui les mouille, présentent la composition suivante :

$$2SO^3, HO \quad \text{ou} \quad SO^3, HO + SO^3.$$

C'est donc un bisulfate d'eau correspondant aux bisulfates de potasse et de soude anhydres.

ACIDE SULFURIQUE HYDRATÉ. Éq. = 49 ou 612,5.

§ 194. De toutes les combinaisons que l'acide sulfurique forme avec l'eau, la plus importante est, sans contredit, celle qui résulte de l'union d'un équivalent d'acide anhydre et d'un équivalent d'eau, c'est celle qu'on désigne sous le nom d'*acide sulfurique monohydraté*.

A l'état de pureté parfaite, ce produit se présente sous la forme d'un liquide incolore, de consistance oléagineuse, propriété qui lui fit donner par les anciens chimistes le nom d'*huile de vitriol*, celui-ci s'obtenant autrefois par la distillation des sulfates, auxquels on appliquait la désignation générale de vitriols. A la température de 15 degrés, sa densité est de 1,848. Sous la pression normale de l'atmosphère, il bout à 325 degrés. La tension de sa vapeur est nulle à la température ordinaire, même dans le vide. Une expérience très-simple permet de le démontrer. Qu'on abandonne pendant plusieurs jours sous le récipient de la machine pneumatique deux capsules, l'une renfermant de l'acide sulfurique, l'autre du chlorure de barium ou de l'azotate de baryte, on trouvera que les liqueurs sont restées parfaitement limpides, ce qui n'arriverait pas évidemment si l'acide avait émis des vapeurs. Il se congèle à — 35 degrés.

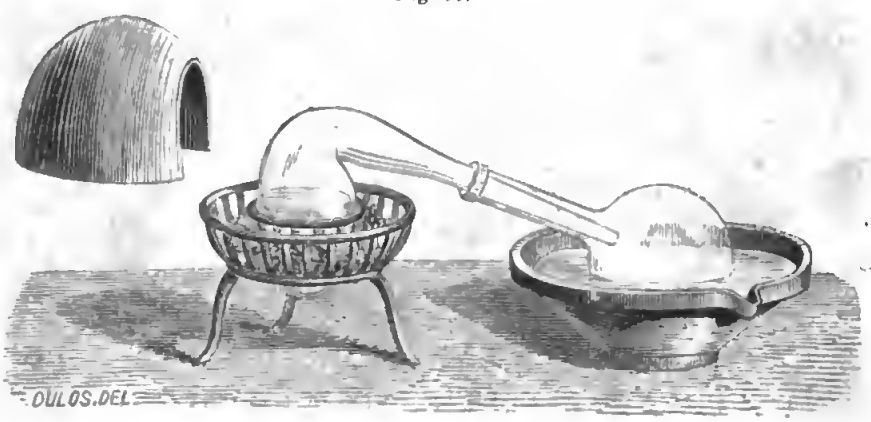
L'acide sulfurique monohydraté, en raison de la haute température à laquelle il se réduit en vapeur, est capable de chasser de leurs combinaisons salines un grand nombre d'acides plus volatils que lui ; nous nous sommes déjà servi de cette propriété, § 103, pour la

préparation de l'acide azotique. L'acide phosphorique le déplacerait à son tour en raison de sa plus grande fixité. L'acide sulfurique monohydraté est l'un des acides les plus énergiques qu'on connaisse, aussi rougit-il fortement la teinture de tournesol, lors même qu'il est étendu d'un volume d'eau 1000 fois plus grand que le sien.

Bien que la température d'ébullition de l'acide sulfurique ne soit pas très-élevée, néanmoins sa distillation est très-difficile à conduire.

En effet, si l'on essaye de le distiller dans une cornue de verre à la manière des autres liquides, il se produit bientôt de violents soubresauts, qui détermineraient infailliblement la rupture du vase. On fait disparaître cet inconvénient en introduisant dans la cornue quelques fils d'un métal inattaquable par l'acide sulfurique, du platine par exemple. Les bulles de vapeurs ne se dégageant plus sur les parois inférieures de la cornue, mais bien aux extrémités des fils métalliques, la distillation marche alors avec plus de régularité. Il est encore préférable d'opérer cette distillation en chauffant latéralement la cornue : on se sert à cet effet d'une grille annulaire formée de deux enveloppes concentriques (*fig.* 80); la

Fig 80.



cornue occupant le milieu, on remplit la grille qui l'entoure de charbons bien allumés, qui, par conséquent, élèvent également la température de toutes les couches de liquide.

Il est facile de se rendre compte des soubresauts qui se produisent dans cette distillation ; en effet, quand on chauffe l'acide dans un vase en verre par la partie inférieure, il faut pour qu'une bulle puisse se former et venir crever à la surface, qu'elle ait acquis

une force élastique assez grande pour pouvoir non-seulement soulever la colonne liquide qui pèse sur elle, mais encore vaincre la puissante adhérence du verre pour l'acide : la température peut donc s'élever jusqu'à 340 degrés, sans que l'ébullition se produise; mais dès qu'une bulle a pris naissance, il s'en forme une quantité d'autres qui grossissent de telle sorte, qu'il se produit tout d'un coup une véritable bouffée de vapeur qui soulève le vase et détermine le soubresaut.

§ 195. L'acide sulfurique est extrêmement avide d'eau : aussi la combinaison de ces deux corps produit-elle un grand dégagement de chaleur. Quand on laisse tomber de l'eau goutte à goutte dans un vase rempli de cet acide, le centre de chaque goutte, qui est de l'eau sensiblement pure, atteint une température assez élevée pour que les bulles de vapeur qui se forment projettent en éclatant l'acide dans tous les sens; aussi, pour mélanger ces deux corps sans danger, faut-il avoir le soin de verser l'acide dans l'eau par petit filet et d'agiter continuellement la liqueur. Cette grande affinité de l'acide sulfurique pour l'eau le fait employer avec un grand avantage comme agent de dessiccation.

Abandonné au contact de l'air, l'acide sulfurique augmente considérablement de volume, ce qui tient à l'absorption de la vapeur aqueuse contenue dans l'atmosphère. Une allumette qu'on plonge dans l'acide sulfurique concentré noircit presque immédiatement : phénomène qui résulte, non-seulement de ce que l'acide sulfurique s'empare de l'eau dont la matière ligneuse est imprégnée, mais encore de ce qu'il détermine une formation de cette substance aux dépens des éléments qui la constituent : c'est une véritable carbonisation. Cette observation explique pourquoi l'acide sulfurique brunit lorsqu'on le conserve dans des vases mal bouchés; les particules organiques que l'air tient toujours en suspension se trouvant carbonisées par leur contact avec l'acide.

Mélangé avec de la glace pilée, il peut produire soit une élévation, soit un abaissement de température, suivant qu'on fait varier les proportions de matière. Ce fait est facile à comprendre quand on se rappelle que la glace absorbe de la chaleur pour se fondre et qu'il se dégage de la chaleur par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau. Par l'action de l'acide, la glace se liquéfie très-rapidement; si elle est en petite quantité, l'action chimique pré-

dominera sur le phénomène physique, il y aura donc plus de chaleur produite que d'absorbée, et nous pourrons constater à l'aide du thermomètre une élévation très-notable de température : si, au contraire, la quantité de glace employée est considérable relativement à la proportion d'acide sulfurique, l'action physique l'emportera, et il se produira un abaissement notable de température. En employant 4 parties d'acide sulfurique concentré pour 1 partie de glace, la température peut s'élever jusqu'à 90 à 100 degrés; en prenant des proportions inverses, c'est-à-dire 4 de glace pour 1 d'acide, la température peut s'abaisser jusqu'à — 15 à — 20 degrés.

Suivant MM. Gay-Lussac, Marignac et Bineau, l'acide sulfurique le plus concentré du commerce retient toujours un peu d'eau, qui s'élève à $\frac{1}{12}$ d'équivalent. D'après M. Marignac le véritable acide monohydraté s'obtiendrait en exposant à la congélation l'acide au maximum de concentration et en répétant l'opération à des températures de plus en plus basses. On obtient ainsi de beaux cristaux, dont la composition est rigoureusement représentée par la formule

$$SO^3, HO.$$

et qui ne fondent plus qu'à la température de + 10°, 5. Une fois liquéfié, l'acide peut conserver cet état jusqu'à 0 degré et ne cristallise plus que lorsqu'on y introduit un cristal d'acide sulfurique.

Ainsi préparé, ce composé ne fume pas à l'air et bout à 338 degrés. Sa densité à 0 degré est de 1,854.

Le produit résultant de l'union d'une molécule d'acide sulfurique et d'une molécule d'eau n'est pas la seule combinaison à proportions définies, que puissent former ces deux corps; en effet, si l'on ajoute à l'acide sulfurique monohydraté un poids d'eau précisément égal à celui qu'il renferme, on obtient une substance qui se congèle à la température de 0 degré, en donnant naissance à des cristaux d'un grand volume et d'une régularité parfaite, qui persistent jusqu'à la température de + 7 ou + 8 degrés. Ces cristaux s'observent fréquemment dans les laboratoires, au milieu de flacons qui renferment de l'acide sulfurique exposé quelque temps au contact de l'air, lorsque la température s'approche de 0 degré.

La propriété que possède ce second hydrate de cristalliser à une température un peu supérieure à o degré, tandis que le premier ne se solidifie que vers — 35 degrés ou — 40 degrés, en fait un composé parfaitement défini. Néanmoins ce corps ne bout pas, comme le précédent, à une température fixe, et si l'on essaye de le distiller, on observe qu'il perd la moitié de son eau, se trouvant ainsi ramené par cette opération à l'état d'acide sulfurique monohydraté.

Outre ces deux combinaisons, il en existe une troisième dont l'existence repose sur des caractères moins bien définis que les précédents. Lorsqu'on ajoute de l'eau pure à de l'acide sulfurique concentré, il est facile de constater que le volume du mélange est toujours moindre que la somme des volumes des corps mélangés; en représentant par V le volume du mélange, par v et v' les volumes de l'eau et de l'acide employés, on observe que la fraction $\frac{V}{v+v'}$ acquiert la plus petite valeur possible, lorsque le poids de l'eau ajoutée est double de celui que renferme l'acide monohydraté. Cette particularité a conduit les chimistes à admettre l'existence d'une troisième combinaison définie d'acide sulfurique et d'eau. Ajoute-t-on de l'eau à ce dernier composé, il se développe encore une quantité de chaleur très-notable, ce qui semble évidemment indiquer la formation de nouvelles combinaisons; mais ici les caractères définis nous manquent pour en apprécier la nature. Si donc le physicien peut admettre l'existence d'un grand nombre de composés définis d'acide sulfurique et d'eau, il n'en existe en réalité que trois pour le chimiste.

§ 196. Il est fort important de connaître les proportions d'acide réel et d'eau contenues dans un mélange dont l'aréomètre permet de déterminer facilement la densité. La table suivante, construite avec les plus grands soins par M. Bineau, fait connaître la composition des acides sulfuriques aqueux rapportés tant à l'acide monohydraté qu'à l'acide anhydre.

DEGRÉ de l'aréomètre.	DENSITÉ.	LA TEMPÉRATURE ÉTANT 0°.		LA TEMPÉRATURE ÉTANT 15°.	
		Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.	Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.
0					
5,0	1,060	5,1	4,2	5,4	4,5
10,0	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15,0	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20,0	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25,0	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30,0	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33,0	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35,0	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36,0	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37,0	1,345	48,1	35,2	44,3	39,2
38,0	1,357	44,5	36,3	45,5	32,2
39,0	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40,0	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41,0	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42,0	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43,0	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44,0	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45,0	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46,0	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47,0	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48,0	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49,0	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50,0	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51,0	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52,0	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53,0	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54,0	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55,0	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56,0	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57,0	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58,0	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59,0	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60,0	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61,0	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62,0	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63,0	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64,0	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65,0	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	71,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66,0	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	»	»
66,4	1,852	95,0	77,5	»	»
66,6	1,857	100,0	81,6	»	»

Digitized by Google

§ 197. La composition de l'acide sulfurique peut s'établir à l'aide de diverses méthodes que nous allons faire connaître.

Supposons qu'on introduise dans un petit matras d'essayeur un poids déterminé de soufre très-pur, p par exemple, auquel on ajoute un excès d'acide azotique au maximum de concentration. Si l'on chauffe ce mélange à l'aide de quelques charbons, on verra la proportion de soufre diminuer graduellement, et ce corps finira par disparaître au bout d'un assez long temps d'une manière complète. Dès que ce terme est atteint, on fait bouillir pendant quelque temps la liqueur, afin de chasser l'excès d'acide azotique ainsi qu'une portion de l'eau. Si, d'une autre part, on ajoute à l'acide du matras un poids P de protoxyde de plomb anhydre pesé très-exactement, plus que suffisant pour saturer l'acide, il se formera du sulfate de plomb, mélangé d'un excès d'eau ; en chauffant le mélange un peu au-dessus de 100 degrés, et injectant de l'air à l'aide d'un tube adapté à l'extrémité de la buse d'un soufflet, on obtient du sulfate de plomb anhydre, mélangé de l'excès de l'oxyde de plomb.

Si du poids de ce mélange π nous retranchons le poids de l'oxyde de plomb employé P, la différence $(\pi - P)$ représentera le poids de l'acide sulfurique réel formé, et par suite $[\pi - (P + p)]$ représentera le poids de l'oxygène contenu dans l'acide. Connaissant donc, d'une part, le poids de l'oxygène, et, de l'autre, le poids du soufre contenu dans un poids donné d'acide sulfurique, nous pourrons facilement établir la composition de cette substance.

L'expérience démontrant qu'une chaleur rouge décompose complétement l'acide sulfurique anhydre en le transformant en un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène, va nous fournir une nouvelle méthode pour déterminer la composition de cet acide. En effet, si l'on fait l'analyse de ce mélange, il est facile de s'assurer qu'il renferme 2 volumes d'acide sulfureux pour 1 volume d'oxygène. Or il résulte de l'analyse de l'acide sulfureux que nous avons fait connaître précédemment que

1 vol. acide sulfureux renferme 1 vol. oxygène + $\frac{1}{2}$ vol. vap. de soufre,

l'équivalent de l'acide sulfureux correspondant à 2 volumes. L'acide sulfurique renfermera donc l'oxygène et le soufre dans les proportions suivantes :

1 volume vapeur de soufre + 3 volumes oxygène.

Quelle que soit la méthode dont on ait fait usage, on trouve qu'un poids 100 d'acide sulfurique anhydre renferme :

Soufre.....	40
Oxygène	60
	100

Si nous posons la proportion

$$40 : 60 :: 16 : x,$$

nous déterminerons le poids d'oxygène qui s'unit avec un poids 16 de soufre, qui représente l'équivalent de ce corps simple rapporté à l'hydrogène pris pour unité. Or on trouve pour la valeur cherchée le nombre $24 = 3 \times 8$, qui représente le triple de l'équivalent de l'oxygène rapporté à la même unité. On en conclura nécessairement que l'acide sulfurique renferme :

1 équivalent de soufre + 3 équivalents d'oxygène.

La composition de l'acide sulfurique sec sera donc exprimée par la formule

$$SO^3.$$

§ 198. L'acide sulfurique monohydraté se prépare actuellement dans les arts en quantités considérables et avec une telle perfection, que la pratique fournit sensiblement la proportion indiquée par la théorie. Pour fabriquer cette substance importante, on fait intervenir de l'acide sulfureux produit par la combustion directe du soufre à l'air, de la vapeur aqueuse en grande abondance et des quantités relativement très-faibles d'acide azotique.

Quelques équations et quelques expériences fort simples que nous allons rappeler vont sur-le-champ nous faire saisir l'action réciproque de ces substances.

1°. L'acide sulfureux prend à l'acide azotique une molécule d'oxygène en donnant naissance à de l'acide hypoazotique et à de l'acide sulfurique :

$$AzO^5, nHO + SO^2 = SO^3, nHO + AzO^4.$$

En effet, si l'on dirige un courant de gaz sulfureux dans de l'acide azotique bouillant, il se dégage un gaz orangé qui n'est autre que l'acide hypoazotique : une goutte d'azotate de baryte versée dans

l'acide azotique y donne le précipité caractéristique de l'acide sulfurique.

2°. L'acide hypoazotique se décompose en présence d'un excès d'eau, comme nous l'avons constaté, en se transformant en acide azotique et en bioxyde d'azote :

$$3\,AzO^4 + n\,HO = 2\,AzO^5, n\,HO + AzO^2.$$

Introduisons, en effet, quelques gouttes d'acide hypoazotique dans une éprouvette remplie d'eau, nous verrons aussitôt un gaz incolore monter à la partie supérieure de l'éprouvette. Si l'on fait passer quelques bulles d'air dans ce gaz, il rougit, ce qui nous prouve d'une façon manifeste que c'est bien du bioxyde d'azote : de plus, si nous versons quelques gouttes de teinture de tournesol dans l'eau, celle-ci se colore aussitôt en rouge vif, et nous donne ainsi l'assurance qu'il s'est formé dans cette réaction un acide énergique qui est l'acide azotique.

3°. Ce bioxyde d'azote se change à son tour à l'air par simple absorption d'oxygène en acide hypoazotique, ainsi que l'exprime l'équation

$$AzO^2 + 2\,O = AzO^4.$$

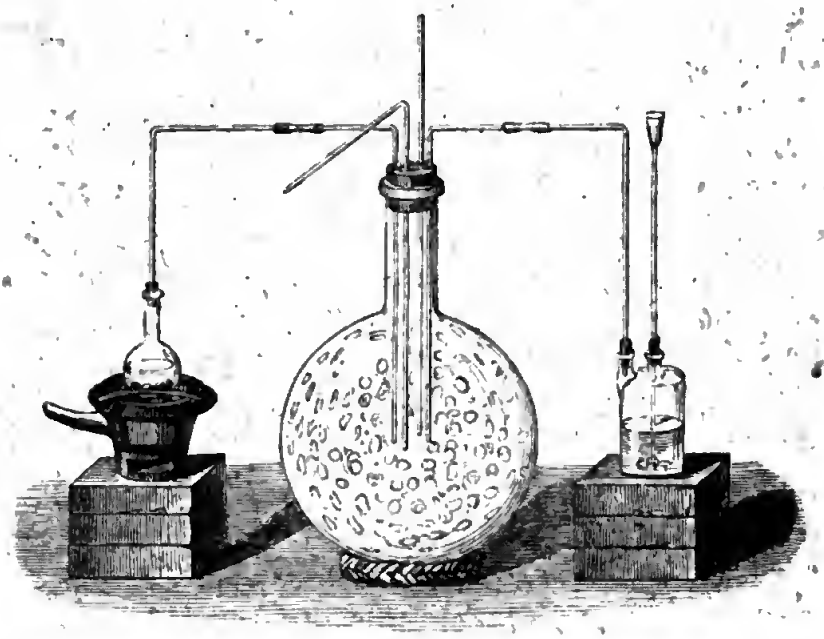
4°. Enfin cet acide hypoazotique, en présence de l'eau, reproduit une nouvelle dose d'acide azotique, lequel recommence l'oxydation de l'acide sulfureux qui se produit ainsi sans interruption.

L'ensemble de ces réactions, que nous venons de vérifier successivement, peut être exécuté dans une seule expérience, qui consiste à faire rendre dans un grand ballon de l'acide sulfureux, du bioxyde d'azote, de l'air et de la vapeur aqueuse. On voit l'atmosphère du ballon rougir (*fig.* 81), puis se décolorer, un liquide huileux ruisseler sur ses parois et quelquefois une neige abondante les recouvrir : qu'il se soit formé de l'acide sulfurique, rien n'est plus simple à démontrer, il suffira de verser dans le ballon une goutte d'azotate de baryte pour en avoir une preuve manifeste. Mais que sont ces cristaux qui malheureusement se forment presque constamment dans la fabrication en grand de l'acide sulfurique? C'est une combinaison d'acide sulfurique et d'acide azoteux, dont la formule est

$$AzO^3\,2SO^3 = S^2\,AzO^8.$$

La formation de ces cristaux nuit singulièrement à l'opération,

Fig. 81



bien loin de la favoriser comme on l'avait cru pendant longtemps; car en se dissolvant dans l'acide sulfurique ils y laissent une forte quantité d'acide hypoazotique qui altère la pureté du produit obtenu.

§ 199. Ceci compris, rien de plus simple que de se rendre compte du jeu des immenses appareils que l'industrie emploie et qui ne sont autre chose que de grandes chambres recouvertes de lames de plomb.

Autrefois cet acide se préparait dans des vases en verre. Depuis près de deux siècles on a remplacé ces appareils fragiles par des chambres garnies de lames de plomb, et c'est depuis quatre-vingts années à peine que la fabrication se fait d'une façon continue.

A, A sont deux fourneaux (*fig.* 82, *Pl. IV*) recouverts de plaques en tôle, sur lesquelles on brûle le soufre.

La chaleur perdue est utilisée pour chauffer deux chaudières B, B, qui répandent, à l'aide d'un tuyau, de la vapeur d'eau dans les diverses chambres.

L'appareil en plomb se compose de cinq chambres recouvertes de lames de ce métal C, C', C'', C''', C^{IV}; celle du milieu est très-

grande, d'une capacité de 1,000 à 1,200 mètres cubes : les deux premières prennent le nom de *premier* et *second tambour en tête*, les deux dernières se nomment le *premier* et le *second tambour en queue*.

L'acide sulfureux mêlé d'air se rend dans une première chambre de plomb D, dont nous n'avons pas parlé jusqu'à présent et dans laquelle on a disposé des tablettes de plomb sur lesquelles coule de l'acide sulfurique chargé de produits nitreux, dont nous indiquerons la provenance : là il se forme déjà un peu d'acide sulfurique ainsi que dans le premier tambour en tête C, où se rend ensuite le gaz chargé de produits nitreux et où pénètre également un jet de vapeur d'eau J.

Le mélange arrive dans le deuxième tambour C′, où se rendent à la fois un jet de vapeur et un courant d'acide azotique, qui s'étale en cascade sur une étagère en grès EE. Il s'y forme de l'acide sulfurique mêle de produits nitreux, qui retournent se dénitrifier dans le tambour précédent; mais la majeure partie de l'acide sulfurique se forme dans la chambre suivante, qui possede, ainsi que nous l'avons dit, des dimensions beaucoup plus considérables, et où arrivent trois ou quatre jets de vapeur. Les gaz sortant pénètrent ensemble et réagissent les uns sur les autres dans le premier et le deuxième tambour en queue C‴ et C^{iv}. Les liquides condensés dans ces diverses chambres tombent dans des réservoirs inférieurs, et les gaz qui s'échappent du dernier tambour pénètrent à la partie inférieure d'un grand cylindre F rempli de coke arrosé d'acide sulfurique. A l'aide de cette ingénieuse modification qu'on doit à Gay-Lussac, l'acide hypoazotique en excès, au lieu de se perdre dans l'air, se dissout dans l'acide sulfurique avec lequel il est en contact, ce qui évite une perte considérable d'acide azotique. C'est ce liquide, riche en produits nitreux, que l'on fait remonter ensuite dans le vase supérieur V pour le déverser sur les tablettes de plomb du premier cylindre D.

§ 200. Au sortir de ces appareils, l'acide sulfurique est loin d'avoir le degré de concentration nécessaire. On l'évapore dans de grandes bassines en plomb, jusqu'à ce qu'il marque 59 ou 60 degrés au pèse-acide de Beaumé. Pour lui faire perdre le reste d'eau qu'il contient, outre son équivalent d'eau de composition, il faut l'évaporer dans de grandes cornues de platine, métal qui n'est

nullement attaqué par cet acide, et pousser la concentration jusqu'à ce que l'acide marque 66 degrés, ce qui correspond à l'hydrate pur

$$SO^3, HO.$$

Les cornues de platine qu'on emploie pour la concentration de l'acide contiennent ordinairement de 150 à 200 kilogrammes d'acide, et coûtent de 20,000 à 25,000 francs.

Lorsque l'acide a par cette concentration acquis la densité convenable, on le soutire au moyen d'un siphon de platine; on l'introduit finalement dans de grandes bouteilles en grès, auxquelles on donne le nom de *dames-jeannes*.

§ 201. L'acide sulfurique ainsi préparé renferme des composés nitreux, dont on peut constater la présence au moyen du sulfate de protoxyde de fer dissous dans l'acide sulfurique concentré et pur. Les vapeurs nitreuses ou l'acide azotique abandonnent une partie de leur oxygène au protoxyde de fer, qu'ils transforment en peroxyde en passant à l'état de bioxyde d'azote, gaz que l'excès du sel de protoxyde de fer absorbe en se colorant en rouge plus ou moins foncé.

On peut débarrasser l'acide impur de ces produits en le distillant avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque, l'hydrogène de l'ammoniaque s'unissant à l'oxygène des acides de l'azote pour former de l'eau, tandis que l'azote devenu libre se dégage.

Il renferme en outre du sulfate de plomb provenant de l'action de l'acide sur les lames des chambres. On l'en débarrasse par la distillation.

Lorsqu'on a préparé l'acide sulfureux au moyen des pyrites, l'acide sulfurique renferme toujours de l'acide arsénique qui présente dans son emploi des inconvénients très-graves. On l'en débarrasse en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique à travers le liquide, qu'on a soin de maintenir à une température de 120 à 140 degrés; de cette façon il se produit du chlorure d'arsenic qui se volatilise à cette température : quant à l'acide chlorhydrique, il est complétement éliminé. Cette réaction s'explique facilement au moyen de l'équation

$$AsC^3 + 3ClH = 3HO + AsCl^3.$$

La France produit annuellement environ 70 millions de kilo-

grammes d'acide sulfurique. L'Angleterre en produit une proportion plus considérable encore.

On le rencontre à l'état libre dans l'eau de certaines sources et de quelques torrents. L'eau de Tuscarora en renferme 4gr,29 par litre.

ACIDE HYPOSULFUREUX. Éq. = 48 ou 600.

Indépendamment des composés dont nous venons de tracer l'histoire, et qui sont à beaucoup près les plus importants, il existe une troisième combinaison de soufre et d'oxygène renfermant moitié moins de ce dernier élément que l'acide sulfureux pour la même proportion de soufre, et que, d'après les règles de la nomenclature, on désigne sous le nom d'*acide hyposulfureux*.

On connaît des sels parfaitement définis de cet acide, et notamment l'hyposulfite de soude, auquel le développement des études photographiques a fait acquérir une certaine importance; mais l'existence de cet acide à l'état libre est beaucoup trop éphémère pour qu'il ait été possible, je ne dirai pas d'en étudier, mais même d'en saisir les propriétés. Tout ce que nous savons relativement à ce composé, c'est qu'il prend naissance dans des circonstances fort diverses que nous allons passer rapidement en revue.

Ainsi les hyposulfites se produisent :

1°. Dans l'action réciproque de certains métaux et d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux :

$$3SO^2 + 2Zn = ZnO, S^2O^2 + ZnO, SO^2.$$

2°. Dans l'action de l'oxygène sur les sulfures :

$$BaS^2 + 3O = S^2O^2, BaO.$$

3°. Par l'action du soufre sur les sulfites :

$$SO^2, NaO + S = S^2O^2, NaO.$$

L'acide hyposulfureux renferme :

Soufre	66,7
Oxygène	33,3
	100,0

ce qui correspond à la formule

$$S^2O^2.$$

SÉRIE THIONIQUE.

On donne le nom de groupe ou de *série thionique* à certains composés oxygénés du soufre différant entièrement des précédents, qui présentent dans leurs propriétés fondamentales les analogies les plus frappantes.

Le premier terme de cette curieuse série n'a pu jusqu'à présent être préparé ; les quatre termes suivants peuvent s'obtenir avec la plus grande facilité. Ces divers composés, qui sont tous monobasiques, peuvent être formulés de la manière suivante :

Acide thionique. Terme inconnu.	$S\,O^5$, HO
Acide dithionique ou hyposulfurique.....	S^2O^5, HO
Acide trithionique ou hyposulfurique monosulfuré.	S^3O^5, HO
Acide tétrathionique ou hyposulfurique bisulfuré.	S^4O^5, HO
Acide pentathionique ou hyposulfurique trisulfuré.	S^5O^5, HO

ACIDE HYPOSULFURIQUE OU DITHIONIQUE.

Éq. = 72 ou 900.

§ 202. Lorsqu'on fait digérer une dissolution saturée d'acide sulfureux avec certains peroxydes réduits en poudre fine, et notamment avec du peroxyde de manganèse, cet acide s'empare d'une partie de leur oxygène, et ceux-ci, ramenés à l'état de protoxyde, s'unissent tout à la fois avec de l'acide sulfurique et avec un nouvel acide du soufre qui se forme dans cette circonstance, auquel MM. Gay-Lussac et Welter, à qui l'on en doit la découverte, ont donné le nom d'*acide hyposulfurique*.

La réaction s'explique au moyen des deux équations

$$SO^2 + MnO^2 = SO^3, MnO,$$
$$2\,SO^2 + MnO^2 = S^2O^5, MnO.$$

Pour préparer l'acide hyposulfurique, on fait passer un courant d'acide sulfureux à travers de l'eau tenant en suspension du peroxyde de manganèse réduit en poudre fine, jusqu'à ce que la majeure partie de l'oxyde ait disparu. On filtre alors la liqueur qui retient en dissolution un mélange de sulfate et d'hyposulfate de protoxyde de manganèse. Si l'on verse dans cette liqueur de l'eau de baryte, il se précipite de l'hydrate de protoxyde de manganèse et du sulfate de baryte ; l'hyposulfate de baryte demeure seul dis-

sous. On pourrait remplacer l'eau de baryte par une dissolution de sulfure de barium ; dans ce cas, le protoxyde de manganèse hydraté se trouverait remplacé par le protosulfure de ce métal.

Si dans la dissolution de l'hyposulfate de baryte on verse de l'acide sulfurique goutte à goutte, celui-ci s'unit à la baryte, avec laquelle il forme un sel insoluble qu'on peut facilement séparer de l'acide hyposulfurique au moyen du filtre. On évapore ensuite cette dissolution sous le récipient de la machine pneumatique : il faut bien se garder de le concentrer par l'application de la chaleur, on en opérerait la décomposition.

§ 203. L'acide hyposulfurique le plus concentré possible renferme un équivalent d'eau dont on ne saurait le débarrasser. C'est un liquide incolore, inodore et légèrement sirupeux. Sa densité est de 1,347. Si l'on dépasse cette concentration, il se décompose soit dans le vide, soit sous l'influence de la chaleur. Dans les deux cas, il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$S^2O^5, HO = SO^2 + SO^3, HO.$$

Tous les hyposulfates sont solubles dans l'eau, tous cristallisent avec une grande facilité. On les obtient par double décomposition, en versant avec précaution, dans une dissolution d'hyposulfate de baryte, une dissolution étendue du sulfate de la base que l'on veut unir à l'acide hyposulfurique, en ne cessant cette addition que lorsqu'il ne se forme plus de précipité.

Les hyposulfates neutres se décomposent par la chaleur à la manière de l'acide lui-même, de l'acide sulfureux se dégage, et l'on obtient un sulfate neutre pour résidu :

$$S^2O^5, MO = SO^2 + SO^3, MO.$$

L'oxygène, le chlore, l'acide azotique, n'exercent à froid aucune action sur l'acide hyposulfurique ; ces différentes substances l'altèrent à l'aide de l'ébullition et le font passer à l'état d'acide sulfurique.

Cet acide renferme en centièmes :

Soufre.....	44,6
Oxygène.....	55,4
	100,0

A l'état anhydre, il est représenté par la formule

$$S^2O^5.$$

ACIDE HYPOSULFURIQUE MONOSULFURÉ OU TRITHIONIQUE.

Éq. = 88 ou 1100.

Lorsqu'on fait digérer pendant plusieurs jours à une température de 40 à 50 degrés de la fleur de soufre avec une dissolution de bisulfite de baryte, on obtient un sel qui cristallise en longues aiguilles blanches, qui n'est autre que du trithionate de baryte. La formation de ce produit peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$2SO^2, BaO + S = S^3O^5, BaO.$$

En décomposant ce sel par de l'acide sulfurique faible, on met en liberté l'acide trithionique.

L'acide trithionique précipite en noir l'azotate d'oxydule de mercure, caractère qui peut servir à le distinguer des autres acides plus sulfurés de la série qui précipitent en jaune par ce réactif.

La chaleur décompose les trithionates; il se dégage du soufre et de l'acide sulfureux, il reste un sulfate pour résidu :

$$S^3O^5, MO = S + SO^2 + SO^3, MO.$$

L'acide trithionique anhydre est représenté par la formule

$$S^3O^5.$$

ACIDE HYPOSULFURIQUE BISULFURÉ OU TÉTRATHIONIQUE.

Éq. = 104 ou 1300.

Lorsqu'on fait agir de l'iode en poudre sur une dissolution d'hyposulfite de baryte, il se produit de l'iodure de barium, ainsi qu'un nouveau sel cristallisé; c'est du tétrathionate de baryte. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$2(S^2O^2, BaO) + I = BaI + S^4O^5, BaO.$$

L'acide sulfurique étendu décompose ce sel en dégageant l'acide tétrathionique.

Ce composé n'est guère plus altérable que l'acide hyposulfu-

rique. Est-il étendu suffisamment, on peut faire bouillir impunément sa dissolution, à la condition de remplacer au fur et à mesure l'eau qui se dégage sous forme de vapeur. Si l'on n'observe pas cette précaution, celle-ci se concentre graduellement, et bientôt l'acide se décompose, du soufre se dépose, de l'acide sulfureux se dégage et la liqueur acquiert la propriété de précipiter les sels de baryte. Sa saveur acide est très-prononcée, et il rougit vivement le tournesol. Libre ou sous forme de sel, il n'est altéré ni par l'acide chlorhydrique ni par l'acide sulfurique étendu. L'acide azotique l'attaque vivement au contraire et en précipite du soufre.

La composition de l'acide anhydre est exprimée par la formule

$$S^4O^5.$$

ACIDE HYPOSULFURIQUE TRISULFURÉ OU PENTATHIONIQUE.

Éq. = 120 ou 1500.

Cet acide prend naissance dans l'action réciproque des chlorures de soufre et de l'eau.

Ce composé se distingue de l'acide hyposulfureux, avec lequel il est isomère, en ce qu'il forme des sels beaucoup moins solubles dans l'eau que les hyposulfites, et en ce que l'iode n'exerce aucune action sur les pentathionates. Il renferme :

Soufre	66,9
Oxygène	33,4
	100,0

Sa composition est exprimée par la formule

$$S^5O^5.$$

Une dissolution d'acide pentathionique ou d'un pentathionate ne saurait être conservée longtemps sans se troubler ; il se sépare du soufre qui cristallise, et la liqueur retient en dissolution de l'acide tétrathionique : par un contact plus prolongé l'acide tétrathionique se décompose à son tour pour se transformer finalement en acide trithionique.

La présence des acides augmente la stabilité des composés de la série thionique, les alcalis en dissolution étendue en opèrent au

Digitized by Google

contraire facilement la décomposition, à l'exception toutefois de l'acide dithionique ou hyposulfurique.

La potasse caustique, par une simple transposition moléculaire, change l'acide pentathionique en son isomère l'acide hyposulfureux

$$2(S^5O^5, KO) + 3KO = 5(S^2O^2, KO).$$

Elle transforme l'acide tétrathionique en un mélange de sulfite et d'hyposulfite

$$2(S^4O^5, KO) + 3KO = 2(SO^2, KO) + 3(S^2O^2, KO).$$

Enfin avec l'acide trithionique on obtient les mêmes produits que précédemment, seulement la dose de sulfite est plus forte :

$$2(S^3O^5, KO) + 3KO = 4(SO^2, KO) + S^2O^2, KO).$$

Quant à l'acide dithionique, il n'éprouve aucune altération dans ces circonstances.

Digitized by Google

CHAPITRE QUATORZIÈME.

ACIDE SULFHYDRIQUE. — BISULFURE D'HYDROGÈNE. — SULFURES DE PHOSPHORE ET D'ARSENIC. — SÉLÉNIUM. — TELLURE.

Préparation de l'acide sulfhydrique, 1° par le sulfure de fer; 2° par le sulfure d'antimoine; 3° par les sulfures de barium et de calcium. — Propriétés. — Liquéfaction. — Action de l'oxygène, du chlore, de l'iode, du charbon, etc. — Action de l'eau. — Dissolution d'acide sulfhydrique. — Composition. — Préparation et propriétés du bisulfure d'hydrogène. — Préparation et propriétés des sulfures de phosphore. — Préparation et propriétés des sulfures d'arsenic. — Sélénium. — Acides sélénieux et sélénique. — Acide sélénhydrique. — Tellure.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

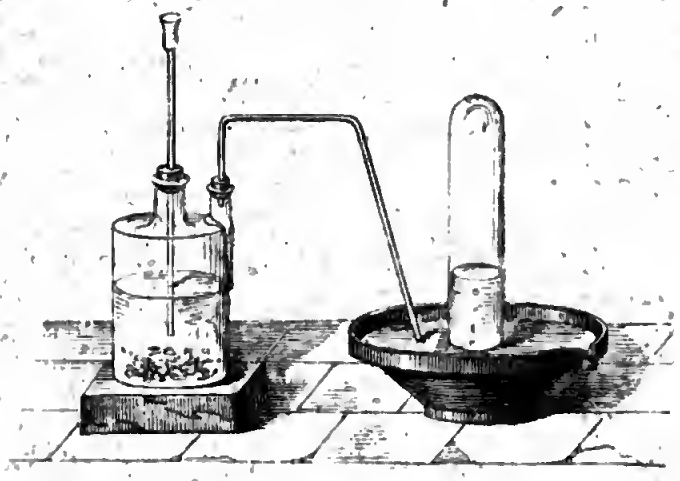
§ 204. Le soufre et l'hydrogène ne s'unissent pas directement; mais il est facile d'obtenir une combinaison définie de ces deux corps correspondant au protoxyde d'hydrogène, en faisant réagir sur certains sulfures métalliques de l'acide sulfurique étendu d'eau. On se sert ordinairement à cet effet du protosulfure de fer artificiel. La réaction s'explique de la manière suivante :

$$FeS + SO^3, HO = SO^3, FeO + HS.$$

On voit qu'ici l'hydrogène se substitue au fer pour former un composé complétement analogue. Ce dernier, affectant la forme gazeuse dans les circonstances de température et de pression où nous nous trouvons placés, peut être recueilli à la manière ordinaire des gaz. Comme la réaction s'accomplit tout entière à froid, on peut employer un appareil (*fig.* 83) semblable à celui qui nous a servi pour la préparation du gaz hydrogène. On commence par introduire dans le flacon le sulfure de fer et de l'eau dans des proportions telles, que le mélange occupe environ les deux tiers de sa

capacité, puis on verse l'acide sulfurique par petites portions au moyen du tube à entonnoir.

Fig. 83.



Il arrive souvent que ce sulfure de fer qu'on prépare artificiellement dans les laboratoires, contient du fer libre : le gaz qu'on obtient est, par suite, mélangé d'hydrogène. Il est préférable alors de se servir de sulfure d'antimoine, qui se rencontre en grande abondance dans la nature et présente une composition constante. Mais dans ce cas, au lieu d'employer de l'acide sulfurique, il faut faire usage d'acide chlorhydrique. En effet, l'acide sulfurique étendu n'a pas d'action sur le sulfure d'antimoine, et l'acide concentré décomposerait à chaud l'acide sulfhydrique. La réaction s'explique au moyen de l'équation

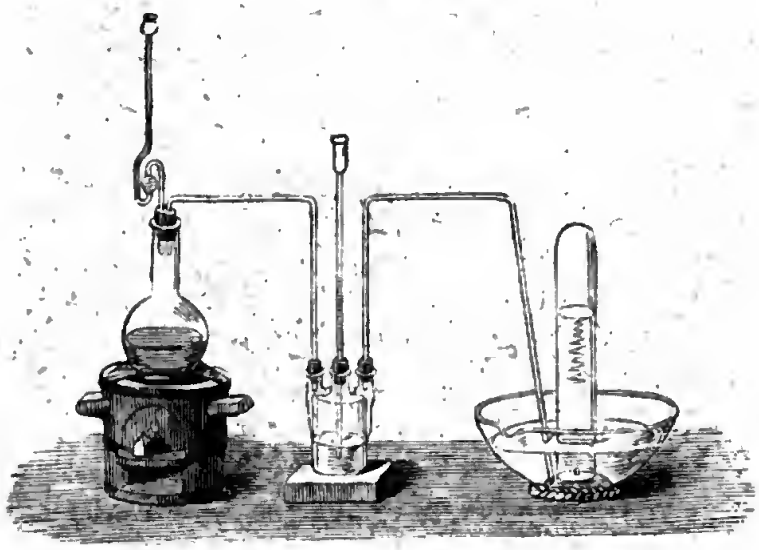
$$SbS^3 + 3ClH = SbCl^3 + 3SH.$$

Il faut conduire l'opération avec beaucoup de lenteur, et chauffer très-doucement le mélange, sans quoi celui-ci se boursouflerait, et la majeure partie de la matière se trouverait entraînée dans le tube de dégagement qu'elle pourrait obstruer. On introduit le sulfure d'antimoine réduit en poudre fine dans un ballon de 1 litre de capacité environ (*fig.* 84); au moyen d'un tube en S qui fait fonction de tube de sûreté, on verse l'acide qu'on renouvelle à mesure qu'il est nécessaire. En lavant le gaz, on le débarrasse d'une petite quantité d'acide chlorhydrique qu'il entraîne toujours avec lui.

On pourrait se procurer plus commodément le gaz acide sulfhy-

drique en faisant réagir l'acide chlorhydrique étendu d'eau sur

Fig. 84.



les sulfures de calcium ou de barium qu'on se procure facilement par la calcination d'un mélange de charbon avec les sulfates de chaux ou de baryte. On introduit le sulfure alcalin dans un flacon bitubulé, puis on verse l'acide au fur et à mesure au moyen d'un tube à entonnoir.

§ 205. Quelle que soit la méthode qu'on ait employée pour sa préparation, l'acide sulfhydrique présente les propriétés suivantes. C'est un gaz incolore, présentant l'odeur et la saveur des œufs pourris. Ses propriétés acides sont excessivement faibles, aussi ne fait-il passer la teinture de tournesol qu'au rouge vineux. Sa densité est égale 1,1912. Un litre de ce gaz pèse par conséquent 1gr,640. Le poids de son équivalent, rapporté à l'hydrogène, est égal à 17.

Il se liquéfie sous une pression de 17 à 18 atmosphères à la température ordinaire. Ce liquide, qui est incolore et très-mobile, possède une densité d'environ 0,9.

On peut employer deux procédés pour déterminer la liquéfaction de l'acide sulfhydrique.

Le premier consiste à comprimer le gaz au moyen d'une pompe aspirante et foulante dans un petit ballon à parois très-épaisses qu'on maintient dans un mélange réfrigérant. Lorsque le vase est plein aux $\frac{2}{3}$ environ, on le ferme hermétiquement en chauffant une

petite boule de mastic qu'on a préalablement introduite dans le col, en un point duquel on a eu soin de pratiquer un étranglement à l'aide de la lampe d'émailleur. Cette petite boule, qui n'apporte aucune gêne pour l'introduction du gaz, permet d'en opérer la fermeture d'une manière hermétique; à cet effet, on n'a qu'à chauffer légèrement le mastic pour le fondre, puis à donner un coup de piston qui le fait descendre dans l'étranglement où il se solidifie.

La seconde méthode consiste à introduire dans un tube de verre présentant la forme d'un V renversé qu'on ferme de toutes parts une certaine quantité de bisulfure d'hydrogène. Ce produit, qui ne présente qu'une très-faible stabilité, se décompose spontanément en soufre et acide sulfhydrique, en vertu de l'équation suivante :

$$HS^2 = HS + S.$$

Le gaz, ne trouvant pas d'issue, exerce sur ses propres molécules une pression assez considérable pour ne plus pouvoir se maintenir à l'état gazeux.

La table suivante, construite par M. Faraday, indique la tension de sa vapeur, à diverses températures; les nombres précédés d'un astérisque proviennent des expériences, les autres sont le résultat d'une interpolation.

TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES	TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES.	ATMOSPHÈRES.
— 73°,3	1,02	— 45°,5	2,35	— 17°,8	6,10
—*70,0	1,09	—*42,8	2,59	— 12,2	7,21
—*68,9	1,15	—*40,0	2,86	— 6,7	8.44
—*63,9	1,27	— 34,4	3,49	—*3,3	9,36
— 62,2	1,33	—*31,1	3,95	— 1,1	9,94
— 58,9	1,50	—*28,9	4.21	+ 4,4	11,84
— 56,2	1,59	—*26,7	4,60	+*8,9	13,70
— 55,6	1,67	— 23,2	5,11	+ 10,0	14,14
— 51,1	1,93	—*18,9	5,90	+*11,1	14,60
—*50,0	2,00	"	"	"	"

En refroidissant l'acide sulfhydrique liquide au moyen du bain d'acide carbonique solide et d'éther, qui produit par son évapo-

Digitized by Google

ration à l'air libre un froid d'environ — 80 degrés, M. Faraday s'est procuré l'acide sulfhydrique à l'état solide sous forme de prismes transparents.

Suivant M. Wöhler l'acide sulfhydrique liquide peut s'unir à l'eau sous une pression de 17 atmosphères et former un hydrate cristallisé qui, sous cette pression, ne se détruit pas à la température ordinaire. Le chauffe-t-on à 30 degrés, il se liquéfie pour se reproduire de nouveau lorsqu'on refroidit le tube qui le contient.

Quelques eaux douces présentent une saveur hépatique qu'elles doivent à la présence de l'acide sulfhydrique. La production de ce gaz s'explique par la décomposition que les sulfates contenus dans ces eaux éprouvent de la part des matières organiques qui y coexistent et sur l'action ultérieure que l'acide carbonique de l'atmosphère exerce sur les sulfures ainsi produits.

La lumière est sans action sur l'acide sulfhydrique. Une chaleur rouge le décompose; il en est de même d'une série d'étincelles électriques. C'est un gaz très-délétère, et qui peut déterminer la mort, même lorsqu'on le respire à de très-faibles doses. Son action paraît d'autant plus énergique sur les animaux qui sont soumis à son influence, que chez eux la circulation s'accomplit d'une manière plus rapide; c'est ainsi qu'un oiseau périt dans une atmosphère qui contient $\frac{1}{1500}$ de ce gaz, tandis qu'il en faut $\frac{1}{800}$ pour tuer un chien, et $\frac{1}{200}$ pour tuer un cheval. Des animaux à sang froid résistent, au contraire, parfaitement bien dans une semblable atmosphère.

§ 206. Sous l'influence de la chaleur, l'oxygène le décompose avec détonation. Pour que la combustion soit complète, il faut employer 1 $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène pour 1 volume d'acide sulfhydrique. Il se forme alors de l'eau et de l'acide sulfureux. Si l'on employait une moindre proportion d'oxygène, il y aurait dépôt de soufre. L'air se comporte de la même manière que l'oxygène pur; mais comme l'atmosphère ne contient que le cinquième environ de son volume d'oxygène, on comprend que, pour produire un effet identique, il faut en employer une proportion quintuple.

Si l'on fait agir sur l'acide sulfhydrique l'oxygène ou l'air, ce qui revient au même, non plus à chaud, mais à la température ordinaire, il ne se produit rien lorsque les gaz sont parfaitement secs; mais fait-on intervenir la vapeur aqueuse ou bien met-on en contact

Digitized by Google

l'oxygène ou l'air avec une dissolution d'acide sulfhydrique dans l'eau, du soufre se sépare bientôt, tapissant les parois de l'éprouvette dans le premier cas, restant en suspension dans le second, et rendant la liqueur laiteuse. Pour conserver une dissolution d'acide sulfhydrique, il faut donc l'introduire dans des flacons bien bouchés, dont le goulot renversé doit plonger, soit dans l'eau, soit dans le mercure.

Ainsi, suivant que le gaz sulfhydrique se trouve en présence de l'oxygène à froid ou sous l'influence de la chaleur, les produits de la décomposition varient. Nous allons voir qu'il est une autre circonstance fort remarquable dans laquelle le gaz sulfhydrique fournit par sa combustion un produit qui n'est ni du soufre, ni de l'acide sulfureux. On avait remarqué depuis longtemps dans les établissements d'eaux sulfureuses que les toiles qui sont exposées à l'action simultanée de l'acide sulfhydrique et de l'air se désagrégent rapidement en raison de l'acide sulfurique qui s'est déposé dans le tissu. Celui-ci n'en renfermant pas la moindre trace, de même que l'eau des sources, on a donc dû rechercher la cause sous l'influence de laquelle il a dû prendre naissance.

Or M. Dumas a démontré que, lorsqu'on abandonne une étoffe mouillée dans une atmosphère d'oxygène et d'acide sulfhydrique, il est facile d'y constater, au bout de quelques heures, la formation de l'acide sulfurique, qui se trouve surtout facilitée si la température extérieure se trouve portée vers 40 à 50 degrés.

L'acide sulfhydrique, sous l'influence de l'oxygène humide et des corps poreux, tels que la pierre ponce et l'éponge de platine, se comporte d'une manière semblable, et se convertit pareillement en eau et en acide sulfurique.

§ 207. Le chlore, le brome et l'iode en opèrent immédiatement la décomposition : si le gaz sulfhydrique est en excès, il se forme des acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, tandis que du soufre se dépose; dans le cas contraire, il se forme des chlorure, bromure ou iodure de soufre.

On peut mettre à profit l'action décomposante de l'iode sur l'acide sulfhydrique pour reconnaître la proportion de ce gaz contenu soit dans une eau sulfureuse naturelle, soit dans la dissolution sulfhydrique des laboratoires. En effet, l'iode, qui par son contact avec l'amidon produit un composé d'un bleu très-intense, ainsi

que nous le constaterons quand nous nous occuperons de l'étude de ce corps, ne réagit pas sur cette substance lorsqu'elle est en présence de l'acide sulfhydrique tant qu'il reste une certaine quantité de ce gaz à décomposer. Si donc à la liqueur contenant le gaz sulfhydrique on ajoute une certaine quantité de dissolution d'amidon, puis qu'on verse goutte à goutte une dissolution titrée d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue se manifeste, on déduira la proportion de gaz sulfhydrique du volume de la liqueur titrée qu'il a été nécessaire d'employer.

Le titre de cette liqueur peut s'obtenir facilement en versant une dissolution alcoolique d'iode dans une dissolution d'acide sulfhydrique renfermant son volume de ce gaz à laquelle on ajoute de l'amidon jusqu'à l'apparition de la couleur bleue.

Supposons qu'il faille un nombre n de divisions de la liqueur iodée pour détruire 1 litre d'acide sulfhydrique; si pour décomposer 1 litre de la dissolution soumise à l'essai il faut employer un nombre n' de divisions de la burette, $\frac{n'}{n}$ sera le titre de la dissolution.

Le charbon absorbe à froid l'acide sulfhydrique et le décompose au rouge.

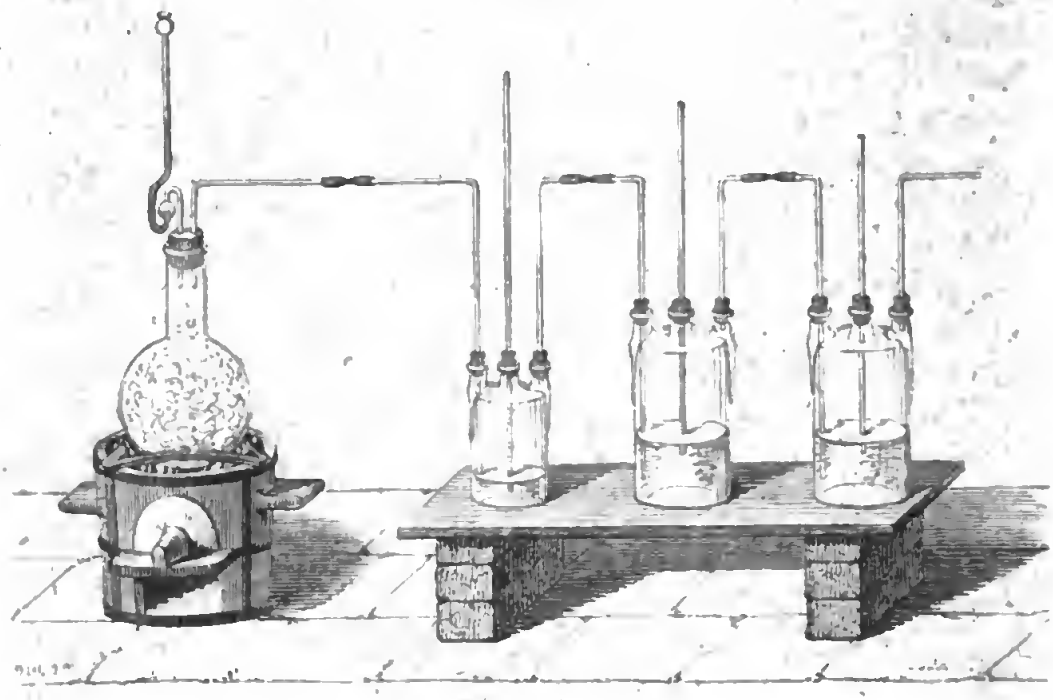
Les métaux le décomposent pareillement, s'emparent du soufre, et mettent l'hydrogène en liberté. Le mercure et l'argent lui-même en opèrent la décomposition à froid. Tout le monde sait, en effet, que l'argenterie noircit dans la vidange des fosses d'aisances, par suite de la formation d'une couche mince de sulfure qui se dépose à sa surface.

§ 208. L'eau dissout environ deux fois et demie à trois fois son volume de gaz sulfhydrique. Cette dissolution s'obtient pure au moyen de l'appareil de Woulf (*fig.* 85), en ayant soin d'employer de l'eau récemment bouillie, et par conséquent privée d'air. Cette dissolution est fréquemment employée comme réactif dans les laboratoires, en raison de la propriété qu'elle possède de faire naître des précipités diversement colorés dans les dissolutions de plusieurs métaux. Quelques-uns de ces sulfures possèdent en effet des couleurs caractéristiques qui permettent de reconnaître immédiatement les métaux auxquels ils appartiennent.

L'acide sulfhydrique se rencontre en dissolution dans les eaux

de certaines sources qu'on utilise en médecine sous le nom d'*eaux sulfureuses*.

Fig. 85.



L'acide sulfhydrique ne forme pas avec l'eau de combinaison définie, aussi suffit-il de chauffer la dissolution quelques instants pour que le gaz s'en échappe tout entier. Cette dissolution s'altérant au contact de l'oxygène ou de l'air, ainsi que nous l'avons vu plus haut, il est nécessaire, pour la conserver, de la garder dans des vases qui doivent en être exactement remplis.

La dissolution du gaz sulfhydrique se comporte comme un acide faible à l'égard de la teinture de tournesol qu'il fait passer seulement au rouge vineux. Cette propriété justifie le nom d'acide sulfhydrique par lequel on désigne la combinaison de soufre et d'hydrogène dont nous venons de faire l'histoire.

§ 209. L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique ne réagissent pas l'un sur l'autre lorsqu'ils sont absolument secs; mais introduit-on un peu d'eau dans le mélange, on les voit se détruire réciproquement. Qu'on fasse passer dans une éprouvette remplie de mercure, d'abord 2 volumes d'acide sulfhydrique, puis 1 volume d'acide sulfureux, rien ne se produit si les gaz sont secs; mais qu'on introduise dans ce mélange 1 ou 2 centimètres d'eau pure au

moyen d'une pipette courbe, on verra le mercure remonter graduellement dans l'éprouvette, les gaz finiront par disparaître complétement, et l'eau sera remplie de flocons jaunâtres de soufre divisé. Cette réaction peut s'expliquer à l'aide de l'équation suivante :

$$2\,HS + SO^2 = 2\,HO + 3\,S.$$

§ 210. On détermine facilement la composition du gaz sulfhydrique en chauffant un volume déterminé de ce gaz dans une cloche courbe (*fig.* 86), avec un métal tel que l'étain. On ne saurait, dans

Fig. 86.

le cas présent, remplacer l'étain par un métal alcalin tel que le potassium ou le sodium, le sulfure formé jouissant de la propriété d'absorber l'acide sulfhydrique, même à la température rouge.

Les sulfures de potassium

$$KS$$

et de sodium

$$NaS$$

forment en effet avec l'acide sulfhydrique des composés de la forme

$$KS.HS \quad \text{et} \quad NaS.HS.$$

On voit que la moitié du gaz sulfhydrique seulement se trouverait décomposée, tandis que l'étain, le cuivre ou le plomb formant des sulfures incapables de s'unir à l'acide sulfhydrique peuvent être employés avec avantage.

Si donc on introduit dans une cloche courbe 100 volumes d'acide

sulfhydrique, on trouve qu'après la décomposition par l'étain il reste 100 volumes d'hydrogène.

Il résulte de là que le gaz sulfhydrique renferme son propre volume d'hydrogène. Or la densité d'un gaz représentant le poids de l'unité de volume de ce gaz, il s'ensuit que les densités des différents gaz peuvent exprimer leur poids sous le même volume.

Si donc de la densité du gaz sulfhydrique....	1,1912
on retranche la densité de l'hydrogène.....	0,0692
il reste.....	1,1220
qui est, à très-peu près, la moitié de la densité de la vapeur de soufre.....	$1,1091 = \frac{2,218}{2}$

D'où il suit que

1 vol. gaz sulfhydrique renferme 1 vol. hydrog. $+ \frac{1}{2}$ vol. vap. souf.

On déduira facilement de l'analyse précédente la composition de l'acide sulfhydrique en centièmes au moyen des proportions suivantes :

$$1,1912 : 0,0692 :: 100 : x,$$
$$1,1912 : 1,1220 :: 100 : y.$$

Ce qui donne

Hydrogène.....	5,81
Soufre.....	94,19
	100,00

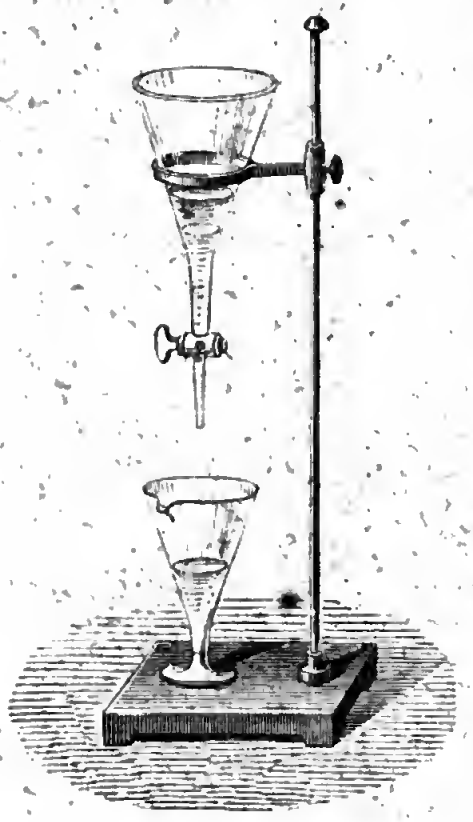
BISULFURE D'HYDROGÈNE.

§ 211. Si dans la préparation de l'acide sulfhydrique on remplace le monosulfure de calcium par le bisulfure, au lieu d'un produit gazeux on obtient une substance liquide pesante, d'apparence huileuse, renfermant deux fois plus de soufre que l'acide sulfhydrique pour la même quantité d'hydrogène, à laquelle on donne pour cette raison le nom de *bisulfure d'hydrogène*.

Pour préparer cette combinaison, on introduit dans un grand entonnoir (*fig.* 87) dont la douille effilée doit être maintenue fermée par un bouchon de liége, de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, dans lequel on verse par petites portions une dissolution de bisulfure de calcium ; la liqueur devient immédiatement laiteuse, sans

qu'on observe le dégagement d'aucun gaz. L'aspect lactescent de la liqueur tient à ce qu'il se forme dans son sein une multitude de petites gouttelettes liquides, qui se rassemblent bientôt dans la douille de l'entonnoir sous la forme d'une huile pesante légèrement jaunâtre. On sépare le bisulfure d'hydrogène de la liqueur acide qui le surnage, en débouchant avec précaution l'entonnoir jusqu'à ce que toute la matière huileuse se soit écoulée.

Fig. 87.



A l'état de pureté, c'est un liquide pesant, de couleur jaunâtre, dont l'odeur est fétide et la saveur piquante. Appliqué sur la langue, il y fait naître immédiatement une tache blanche, à la manière de l'eau oxygénée. Un froid de — 20° ne le solidifie pas.

Cette combinaison est fort instable et se décompose spontanément en soufre et acide sulfhydrique ; nous avons utilisé plus haut, § 203, cette décomposition pour nous procurer facilement de l'acide sulfhydrique liquide. Le contact d'une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique lui donne de la stabilité; les dissolutions des alcalis et des sulfures alcalins en activent au contraire la décomposition. Par l'ensemble de ces caractères, le bisulfure d'hydrogène présente donc les analogies les plus frappantes avec le bioxyde d'hydrogène.

On admet que ce corps renferme 2 équivalents de soufre pour 1 équivalent d'hydrogène. Sa composition doit donc être exprimée par la formule

$$HS^2.$$

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE PHOSPHORE.

§ 212. Le soufre forme avec le phosphore plusieurs combinaisons définies. Nous n'en examinerons ici que trois, qui par leur composition correspondent aux acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique.

§ 213. Le *protosulfure de phosphore* s'obtient en chauffant à une température inférieure à 100 degrés 2 parties en poids de phosphore pour 1 de soufre, ce qui correspond à 1 équivalent de chacun d'eux.

Le composé qui résulte de ce contact est un liquide d'un jaune pâle qu'on peut distiller sans altération dans un courant de gaz hydrogène ; sa vapeur est incolore. Refroidi, il se prend en une masse de cristaux déliés. Il répand des fumées à l'air, en exhalant une odeur nauséabonde. Il s'oxyde à l'air sec et se décompose au contact de l'air humide. Il se combine avec les sulfures alcalins, en dégageant beaucoup de chaleur ; il se combine également avec plusieurs sulfures insolubles préparés par voie humide. Il suffit, en effet, de le chauffer avec du protosulfure de manganèse récemment précipité pour que la combinaison s'effectue. Si l'on traite cette dernière par un excès d'acide chlorhydrique étendu d'eau, le sulfure de manganèse se dissout, et il se précipite une poudre rouge qui présente exactement la composition du protosulfure de phosphore.

Ce composé renferme :

Phosphore.....	66,7
Soufre.....	33,3
	100,0

Ce qui conduit à la formule

$$PhS.$$

Ce composé correspond, comme on voit, à l'acide hypophosphoreux anhydre

$$PhO.$$

§ 214. Le *trisulfure de phosphore*, l'analogue de l'acide phosphoreux, s'obtient soit en sublimant un mélange de protosulfure de phosphore et de soufre dans les rapports de 1 équivalent du premier pour 2 équivalents du second, soit en décomposant le trichlo-

Digitized by Google

rure de phosphore par un excès d'acide sulfhydrique. Dans l'un et l'autre cas on obtient un produit solide, amorphe, jaune pâle et transparent. Il se conserve sans altération dans des vases bien clos où l'humidité ne peut pénétrer; l'eau le décompose en acide phosphoreux et acide sulfhydrique. Il se combine facilement avec les sulfures alcalins.

Ce composé renferme pour 100 parties :

Phosphore	40
Soufre	60
	100

Ce qui correspond à la formule

$$PhS^3.$$

§ 215. Le *persulfure,* qui correspond à l'acide phosphorique, s'obtient comme le précédent, seulement il faut employer 4 équivalents de soufre pour 1 équivalent de protosulfure. Le persulfure de phosphore cristallise soit par le refroidissement lorsqu'il est à l'état liquide, soit par une sublimation lente; il est jaune pâle comme le précédent. Il s'altère à l'air humide; l'eau le décompose, en effet, en le transformant en acides sulfhydrique et phosphorique. Il se dissout dans les sulfures alcalins, avec lesquels il forme des combinaisons définies.

Ce composé renferme :

Phosphore	28,57
Soufre	71,43
	100,00

Ce qui conduit à la formule

$$PhS^5.$$

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'ARSENIC.

§ 216. Le soufre forme avec l'arsenic plusieurs combinaisons définies; nous n'en citerons que deux.

La première, qui correspond à l'acide arsénieux, se rencontre dans la nature à l'état cristallisé; on lui donne le nom d'*orpiment.* On la prépare directement en chauffant du soufre avec de l'arsenic en proportion convenable. On l'obtient également en fai-

sant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution d'acide arsénieux à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique; il se sépare alors sous la forme de flocons jaunes.

La composition de cette substance est représentée par la formule

$$AsS^3.$$

La seconde, qui correspond à l'acide arsénique, s'obtient en faisant passer jusqu'à saturation un courant de gaz sulfhydrique à travers une dissolution d'arséniate de potasse. Ce composé se change en un sulfosel $2KS.AsS^5$ dans lequel le sulfure d'arsenic joue le rôle d'acide; en décomposant ce sel par l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et le sulfure d'arsenic se dépose sous forme d'une poudre jaune.

La composition du persulfure d'arsenic est exprimée par la formule

$$AsS^5.$$

SÉLÉNIUM.

§ 217. Berzelius, étudiant en 1817 des pyrites de fer qu'on employait dans les mines de Fahlun pour la préparation de l'acide sulfurique, remarqua qu'en chauffant à la flamme du chalumeau les résidus d'opération, il se dégageait une odeur de choux pourri, ce qui lui fit soupçonner dans ces matières la présence du tellure; mais une étude plus approfondie lui montra qu'il s'y trouvait un nouveau corps simple, auquel il donna le nom de *sélénium* (de σελήνη, lune).

Ce corps nous arrive maintenant du Harz, où il existe des gisements très-abondants de séléniures métalliques; on en retire d'abord l'acide sélénieux, dont on extrait le sélénium par l'action réductrice de l'acide sulfureux. Il vient également du sélénium de la Thuringe où on l'extrait des suies sélénifères de certaines fabriques d'acide sulfurique.

Le sélénium fondu, puis refroidi brusquement, se prend en une masse noire, brillante, amorphe, qui vue en lames minces par transparence paraît rouge; sa cassure est conchoïde; sa densité est de 4,28. Chauffé de nouveau et refroidi lentement, il est d'un gris foncé; son aspect est cristallin; sa densité est égale à 4,8. Ce

corps est cassant et ne conduit pas l'électricité. Si l'on fait agir de l'acide sulfureux sur l'acide sélénieux, il se sépare de ce dernier une poudre rouge de la nuance du cinabre; cette poudre devient noire lorsqu'on la chauffe même au-dessous de 100 degrés. Le sélénium amorphe fond à 217 degrés; le sélénium cristallisé fond bien plus difficilement. Ce corps bout à 700 degrés environ et se transforme en un gaz jaune. Chauffé à l'air, le sélénium brûle avec une flamme d'un bleu rougeâtre en répandant une odeur forte et toute particulière; il se transforme en acide sélénieux cristallisable.

Le sélénium ne passe pas, comme le soufre, d'une manière brusque de l'état liquide à l'état solide, il devient visqueux avant d'atteindre cet état. C'est par cette raison qu'on n'a pu parvenir à l'obtenir cristallisé par fusion.

§ 218. Ce corps se combine à l'oxygène et à l'hydrogène, et les composés qui résultent de cette union présentent les plus grandes analogies avec les composés correspondants du soufre.

Quand le sélénium est chauffé dans un courant d'oxygène, il brûle et donne naissance à de beaux cristaux blancs aiguillés, qui présentent la composition représentée par la formule

$$SeO^2.$$

C'est donc l'acide correspondant à l'acide sulfureux qui, nous nous le rappelons, se produit dans les mêmes circonstances.

On peut obtenir également cette combinaison en traitant le sélénium par l'acide azotique, ou mieux par un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique. La dissolution évaporée donne un corps blanc solide, qui n'est autre encore que l'acide sélénieux.

Il est un deuxième acide correspondant par sa composition à l'acide sulfurique et représenté par la formule

$$SeO^3.$$

Pour l'obtenir, on chauffe dans un creuset en terre du séléniure de plomb et de l'azotate de potasse; la masse est ensuite reprise par l'eau, qui dissout du séléniate de potasse que des cristallisations subséquentes abandonnent à l'état de pureté.

On dissout ce corps dans l'eau et on le précipite par l'azotate de plomb.

Le séléniate de plomb formé est filtré, lavé à grande eau et mis

en suspension dans ce liquide, à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré : on se débarrasse du sulfure de plomb par le filtre, et le liquide évaporé donne une dissolution concentrée d'acide sélénique, qui se décomposerait si l'on poussait l'évaporation plus loin. Cet acide n'a pas été jusqu'à présent obtenu à l'état de pureté; il est du reste très-énergique et se rapproche par ses propriétés de celles de l'acide sulfurique.

§ 219. Quand on traite le séléniure de fer soit par de l'acide sulfurique dilué, soit par une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, on obtient un gaz acide correspondant à l'acide sulfhydrique et représenté par la formule

$$SeH.$$

Ce corps jouit des propriétés générales de l'hydrogène sulfuré, mais son action délétère est encore plus énergique que celle de ce dernier. L'air décompose sa dissolution et précipite du sélénium sous la forme d'une poussière rouge.

TELLURE.

§ 220. Muller de Reichenstein, analysant en 1782 des minerais aurifères et argentifères de la Transylvanie, y découvrit ce corps qu'il prit longtemps pour de l'antimoine. Bergmann fut prié par lui d'éclairer ses doutes à ce sujet ; il constata que ce n'était point de l'antimoine, mais il ne put étudier les propriétés du corps en raison de la faible quantité de matière qu'il eut en sa possession. Ce fut Klaproth qui fit connaître les caractères de cette substance à laquelle il donna le nom de *tellure* (de *tellus*, terre).

Ce corps est solide, d'un blanc plus grisâtre que celui de l'argent, susceptible de se fondre à une température élevée et cristallisant par refroidissement dans le système rhomboïdal.

Le tellure se rapproche des métaux par l'ensemble de ses propriétés physiques, l'éclat, l'aspect, la densité, qui est de 6,26. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue sans répandre d'odeur et en donnant de l'acide tellureux solide ; de même que le sélénium, il s'unit à l'oxygène en deux proportions et forme deux combinaisons qui correspondent aux acides sulfureux et sulfurique.

Digitized by Google

L'une est l'acide tellureux

$$TeO^2,$$

l'autre est l'acide tellurique

$$TeO^3.$$

Ce corps forme en outre avec l'hydrogène un composé correspondant à l'acide sulfhydrique, dont la composition est exprimée par la formule

$$TeH.$$

Digitized by Google

en suspension dans ce liquide, à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré : on se débarrasse du sulfure de plomb par le filtre, et le liquide évaporé donne une dissolution concentrée d'acide sélénique, qui se décomposerait si l'on poussait l'évaporation plus loin. Cet acide n'a pas été jusqu'à présent obtenu à l'état de pureté; il est du reste très-énergique et se rapproche par ses propriétés de celles de l'acide sulfurique.

§ 219. Quand on traite le séléniure de fer soit par de l'acide sulfurique dilué, soit par une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, on obtient un gaz acide correspondant à l'acide sulfhydrique et représenté par la formule

$$SeH.$$

Ce corps jouit des propriétés générales de l'hydrogène sulfuré, mais son action délétère est encore plus énergique que celle de ce dernier. L'air décompose sa dissolution et précipite du sélénium sous la forme d'une poussière rouge.

TELLURE.

§ 220. Muller de Reichenstein, analysant en 1782 des minerais aurifères et argentifères de la Transylvanie, y découvrit ce corps qu'il prit longtemps pour de l'antimoine. Bergmann fut prié par lui d'éclairer ses doutes à ce sujet ; il constata que ce n'était point de l'antimoine, mais il ne put étudier les propriétés du corps en raison de la faible quantité de matière qu'il eut en sa possession. Ce fut Klaproth qui fit connaître les caractères de cette substance à laquelle il donna le nom de *tellure* (de *tellus*, terre).

Ce corps est solide, d'un blanc plus grisâtre que celui de l'argent, susceptible de se fondre à une température élevée et cristallisant par refroidissement dans le système rhomboïdal.

Le tellure se rapproche des métaux par l'ensemble de ses propriétés physiques, l'éclat, l'aspect, la densité, qui est de 6,26. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme bleue sans répandre d'odeur et en donnant de l'acide tellureux solide ; de même que le sélénium, il s'unit à l'oxygène en deux proportions et forme deux combinaisons qui correspondent aux acides sulfureux et sulfurique.

Digitized by Google

L'une est l'acide tellureux

$$TeO^2,$$

l'autre est l'acide tellurique

$$TeO^3.$$

Ce corps forme en outre avec l'hydrogène un composé correspondant à l'acide sulfhydrique, dont la composition est exprimée par la formule

$$TeH.$$

Digitized by Google

CHAPITRE QUINZIÈME.

CHLORE.

Préparation du chlore sec et humide. — Liquéfaction de ce corps. — Propriétés chimiques du chlore. — Préparation de la dissolution aqueuse du chlore. — Propriétés chimiques du chlore, action de ce gaz sur l'hydrogène et les différents métalloïdes. — Action du chlore sur les matières organiques. — Application au blanchiment des étoffes de coton, de chanvre et de lin. — Chlore insolé.

CHLORE. Éq. = 35,5 ou 443,75.

§ 221. Les gaz que nous avons étudiés jusqu'à présent étaient dépourvus de couleur comme l'air au milieu duquel nous vivons, celui dont nous allons tracer l'histoire en diffère en ce qu'il est coloré. Ce gaz présente, en effet, une teinte verdâtre; c'est de cette propriété même qu'il tire son nom (χλωρος), signifiant en grec jaune verdâtre. Avant de recevoir ce nom, que tous les chimistes ont adopté d'un commun accord, on l'avait appelé successivement *acide marin déphlogistiqué, acide muriatique oxygéné.*

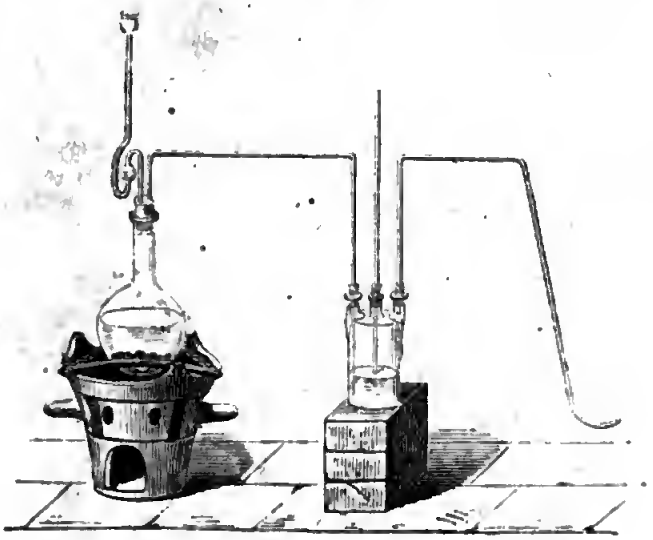
Gazeux à la température ordinaire, il présente une densité considérable; cette dernière est en effet représentée par le nombre 2,44; 1 litre de ce gaz pèse par conséquent 3gr,172. Comprimé de manière à être réduit au cinquième de son volume, il prend l'état liquide, et sous cette forme sa densité est de 1,33.

La découverte du chlore date de l'année 1774; on la doit à Scheele, qui le retira de la substance qui sert encore maintenant à sa préparation.

§ 222. Le gaz chlore se prépare en traitant le peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique. On introduit à cet effet dans un ballon de verre (*fig.* 82) une certaine quantité de cet oxyde finement pulvérisé; puis on fait arriver dans le ballon par petites portions, à l'aide d'un tube en S, de l'acide chlorhydrique du

commerce ; le gaz qui prend naissance traverse un flacon laveur

Fig. 88



où il se dépouille de l'acide chlorhydrique qu'il entraîne nécessairement; on le recueille sur une cuve à eau, ou mieux dans une terrine contenant une dissolution de sel marin saturée à froid, cette dernière dissolvant beaucoup moins de chlore que l'eau pure. Le dégagement marche pendant quelque temps à froid; dès qu'il se ralentit, on chauffe légèrement le ballon avec quelques charbons.

On peut expliquer de la manière suivante la réaction qui se passe :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Lorsqu'on veut avoir un dégagement de chlore régulier, on remplace l'acide chlorhydrique et le bioxyde de manganèse par un mélange de 4 parties de sel marin, 1 partie de bioxyde de manganèse et 2 parties d'acide sulfurique.

La réaction peut s'exprimer par les deux équations suivantes :

$$NaCl + SO^3 HO = NaO, SO^3 + HCl.$$

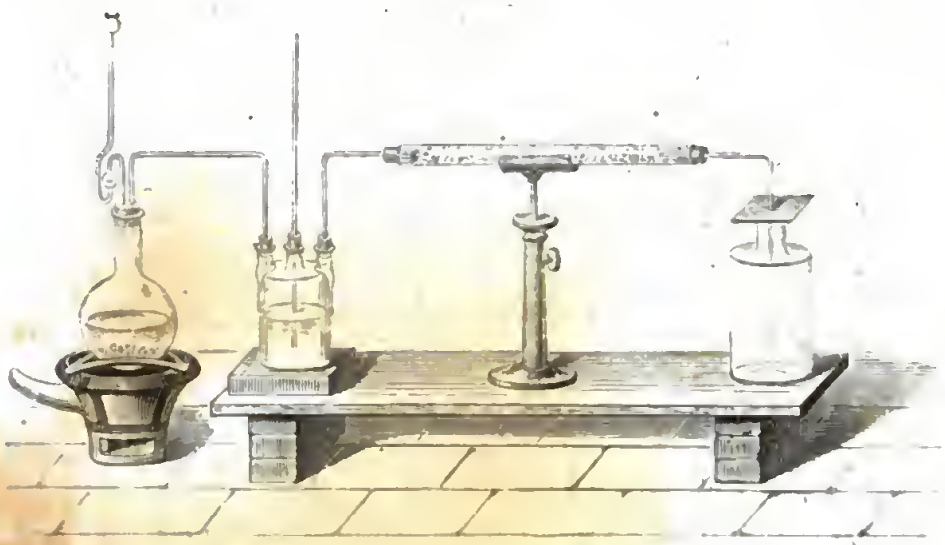
Cet acide chlorhydrique formé réagit comme précédemment sur le bioxyde de manganèse, et on a finalement

$$NaCl + 2SO^3, HO + MnO^2 = NaO, SO^3 + MnO, SO^3 + Cl + HO.$$

Ce dernier procédé présente, en outre, l'avantage de donner la totalité du chlore renfermé dans le chlorure alcalin.

§ 223. Enfin quelquefois on a besoin d'avoir du chlore gazeux sec. On y parvient en faisant traverser au gaz un flacon laveur (*fig.* 89) contenant de l'eau, puis un tube rempli de chlorure de

Fig. 89.

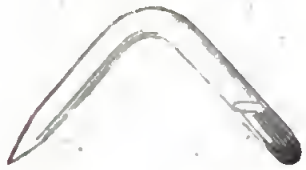


calcium ou de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; il faut en outre faire plonger le tube abducteur au fond du flacon. Le chlore, en vertu de sa grande densité, chasse graduellement l'air contenu dans le vase; on arrête le dégagement quand ce dernier présente la teinte caractéristique du chlore.

§ 224. On peut opérer la liquéfaction du chlore à l'aide de deux méthodes que nous allons successivement décrire. La première consiste à faire rendre le gaz lavé, puis desséché, dans un tube bouché plongeant dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther : la température est assez basse pour que ce changement d'état s'opère avec la plus grande facilité; on ferme le tube à la lampe quand il renferme une quantité suffisante de gaz liquéfié. Le second procédé est de beaucoup préférable, en ce qu'il permet de réaliser cette préparation d'une façon plus économique. Si l'on abandonne à l'air pendant l'hiver un flacon rempli d'eau de chlore, on le voit bientôt, dès que la température descend à $+2$ degrés, se remplir de cristaux d'un blanc jaunâtre, qui ne sont autre chose qu'un hydrate de chlore défini renfermant 28 de chlore et 72 d'eau.

On recueille ces cristaux sur un filtre, on les exprime entre des doubles de papier buvard refroidi, puis on les introduit dans la partie extrême d'un tube bouché qu'on recourbe ensuite, comme l'indique la *fig.* 90, et qu'on ferme à la lampe.

Fig. 90.



Si l'on chauffe alors l'hydrate au bain-marie, le chlore et l'eau ne tardent pas à se séparer, et des gouttes huileuses jaunes viennent à la partie inférieure du liquide; si l'on refroidit en même temps la branche CD, le chlore distille et se condense dans la partie refroidie.

§ 225. Le chlore est délétère : il suffit d'en respirer quelques bulles pour être saisi d'une vive oppression, qui serait suivie de crachements de sang si la dose aspirée était trop forte.

Le chlore ne saurait, à la manière de l'oxygène, servir à entretenir la combustion des corps de nature organique. En effet, la flamme d'une bougie qu'on plonge dans une atmosphère de chlore devient rougeâtre, très-fumeuse, et ne tarde pas à disparaître. Si la bougie allumée qu'on abandonne au contact de l'air continue à y brûler, cela tient à ce que ses deux éléments principaux, carbone et hydrogène, s'unissent à l'oxygène atmosphérique pour former de l'acide carbonique et de la vapeur aqueuse, en développant une quantité de chaleur capable d'entretenir la combustion. Dans le cas du chlore, un seul des éléments de la bougie et celui qui y entre en plus faible proportion, l'hydrogène, s'unit à ce corps, le carbone ne forme pas de combinaison avec le chlore et se dépose sous forme de noir de fumée à mesure qu'il est mis à nu; il suit de là que l'action chimique n'est pas assez énergique pour que la combustion puisse continuer : dès lors la flamme ne tarde pas à s'éteindre.

§ 226. Quand on veut obtenir le chlore à l'état de dissolution, soit pour les besoins des laboratoires, soit pour quelque application industrielle, on fait rendre le gaz dans une série de flacons de Woulf ou dans des bonbonnes remplies d'eau. On fait communiquer le dernier flacon avec une éprouvette contenant une matière alcaline, du lait de chaux par exemple, destinée à absorber l'excès de chlore lorsque la saturation du liquide est complète.

Un volume d'eau dissout, en maximum, 3 volumes de chlore, et

prend une couleur verte assez intense. La solubilité de ce gaz varie dans des limites très-étendues avec la température.

Le tableau suivant, qu'on doit à Gay-Lussac, représente la solubilité du chlore à différentes températures.

TEMPÉRATURE.	SOLUBILITÉ APPARENTE $H = 0^m,760$	SOLUBILITÉ CORRIGÉE.
0	vol	vol
0,0	1,43	1,44
3,0	1,52	1,53
6,5	2,08	2,10
7,0	2,17	2,19
8,0	3,04	3,07
10,0	3,00	3,04
17,0	2,37	2,42
35,0	1,61	1,70
50,0	1,19	1,34
76,0	0,71	1,02
100,0	0,15	"

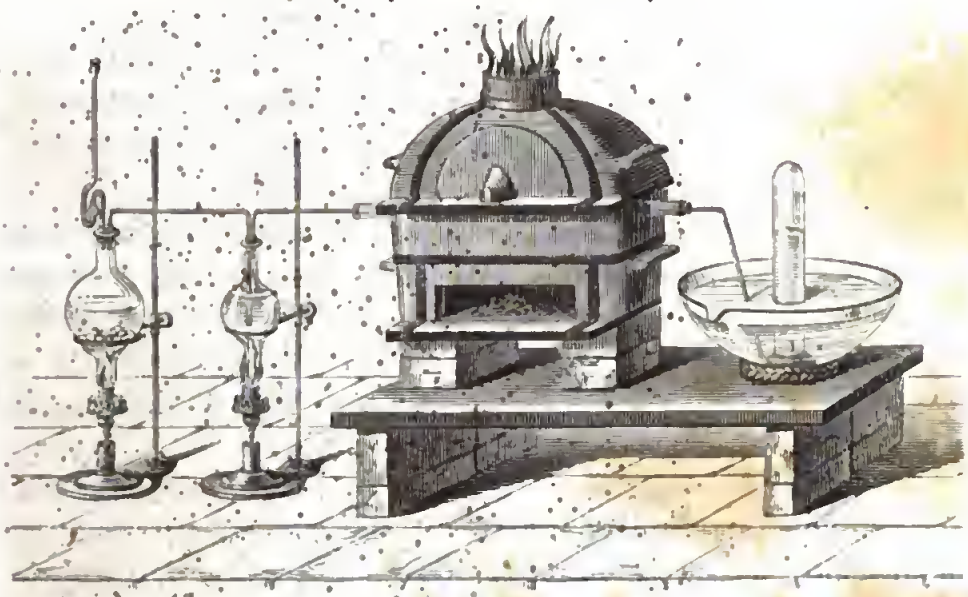
§ 227. La dissolution de chlore dans l'eau doit être conservée dans des flacons en verre noir, et dans le cas où l'on n'aurait à sa disposition que des flacons de verre ordinaire, il faudrait avoir soin de les recouvrir de papier noir : sans cette précaution la dissolution se décomposerait en effet à la lumière en donnant naissance à de l'oxygène et à de l'acide chlorhydrique; il se produit en outre dans cette réaction une petite quantité d'acide chlorique ou d'acide perchlorique.

Si l'on plonge, en effet, un papier de tournesol bleu dans de l'eau de chlore récente, il est aussitôt décoloré; mais si la solution est très-ancienne, et qu'elle ait été exposée à la lumière, on verra le papier se colorer en rouge clair.

Le chlore décompose donc l'eau pour s'emparer de son hydrogène; mais cette action est lente dans le cas précédent. On peut la réaliser d'une manière instantanée en faisant rendre un courant de chlore dans une petite cornue contenant de l'eau bouillante (*fig.* 91), et en recevant les vapeurs dans un tube de porcelaine

chauffé au rouge; un gaz se dégage : c'est de l'oxygène, et l'eau sur laquelle on recueille ce gaz devient fortement acide, à cause de l'acide chlorhydrique qui a pris naissance.

Fig. 91.



§ 228. Le chlore a pour l'hydrogène une affinité des plus énergiques. Qu'on approche un corps enflammé de l'ouverture d'un flacon renfermant un mélange de chlore et d'hydrogène, il se produit aussitôt une détonation avec production d'acide chlorhydrique. A la lumière solaire, la combinaison a lieu instantanément avec rupture immédiate du vase qui contient le mélange de ces deux gaz.

La détonation est beaucoup plus violente, dans ce dernier cas, que lorsqu'on fait intervenir la chaleur : résultat facile à comprendre, si l'on considère que dans cette circonstance la combustion ne peut s'opérer que d'une manière successive, tandis qu'avec la lumière elle se fait, à la fois, dans toutes les parties du mélange.

A la lumière diffuse, la réaction, quoique lente, est tout aussi profonde : et pour empêcher cette union, il faut que les deux gaz soient placés dans l'obscurité la plus profonde. Dans tous les cas, le chlore et l'hydrogène se combinent volume à volume en donnant un volume double d'acide chlorhydrique.

Digitized by Google

C'est par cette raison que le chlore a la propriété d'enlever à l'eau l'hydrogène qu'elle contient avec la facilité la plus grande, et de mettre en liberté le gaz oxygène; d'autres fois, l'action est plus profonde, et cet oxygène, au lieu de se dégager comme précédemment, se combine lui-même à quelque substance mise en présence pour la transformer en un produit oxygéné plus stable : c'est ainsi que le chlore change les acides sulfureux, phosphoreux, arsénieux, etc., dissous dans l'eau en acides sulfurique, phosphorique, arsénique. C'est par une raison toute semblable qu'il change les sels de protoxyde de fer en sels de sesquioxyde.

Cette grande affinité du chlore pour l'hydrogène permet de l'employer pour la décoloration des matières colorantes de nature organique. Aucune ne résiste à son action, et Berthollet rendit à l'agriculture un nombre immense de prairies employées à la décoloration des toiles, en appliquant cette propriété précieuse au blanchiment des étoffes de chanvre et de lin.

§ 229. Lorsqu'on abandonne une matière organique soustraite à l'action vitale au contact de l'atmosphère, celle-ci disparaît au bout d'un temps plus ou moins long; ses éléments, carbone, hydrogène, azote, se trouvent graduellement brûlés par l'oxygène atmosphérique, laissant pour résidu sous forme de cendres la matière minérale qui entrait dans sa composition. Tel est le résultat que nous présentent les feuilles qui jonchent le sol à l'arrière-saison : elles se transforment petit à petit en une matière noire, le terreau, qui finirait par disparaître à son tour au bout d'un temps suffisamment prolongé. Si la même matière, au lieu d'être abandonnée dans l'air à la température ordinaire, eût été soumise à l'action d'une température élevée, les éléments qui la constituent eussent éprouvé une combustion qui n'eût différé de la précédente qu'en ce qu'elle eût été plus rapide. Dans ce cas comme dans l'autre, on obtient pour résidu la matière minérale qui entre dans la constitution du produit organique. Or ce que l'oxygène atmosphérique produit avec une excessive lenteur, l'oxygène naissant mis en liberté par la décomposition de l'eau sous l'influence du chlore le produit avec une rapidité beaucoup plus grande, résultat qu'il est facile de mettre en évidence au moyen de l'expérience suivante. Si l'on abandonne à l'air une dissolution d'un sel de protoxyde de fer, celui-ci, fixant graduellement l'oxygène atmosphérique, finira par se changer, au

Digitized by Google

bout d'un assez long temps, en sel de sesquioxyde. Ajoute-t-on du chlore à la dissolution, cette transformation s'opère d'une manière instantanée, ce qu'on peut facilement constater en versant de la potasse caustique dans la liqueur, avant et après l'action du chlore. On obtient, en effet, dans le premier cas, un précipité blanc sale d'hydrate de protoxyde de fer, tandis que dans le second on sépare une matière ocreuse qui n'est autre que du sesquioxyde de fer hydraté, la *rouille* ordinaire. On conçoit, dès lors, tout le parti qu'on peut tirer du chlore pour le blanchiment des filaments et des étoffes de nature végétale. On ne saurait l'employer pour blanchir les étoffes formées par des matières animales telles que la laine et la soie, ces matières éprouvant de la part de cet agent une altération rapide et profonde.

C'est encore cette avidité du chlore pour l'hydrogène qui permet de l'employer comme matière désinfectante. En effet, les miasmes sont des combinaisons hydrogénées; l'odeur des matières en décomposition est due en partie à de l'acide sulfhydrique et à du sulfhydrate d'ammoniaque; le chlore opérant la décomposition de ces produits de nature diverse détruit par conséquent le principe odorant, et doit être considéré comme l'agent de désinfection par excellence.

§ 230. Le chlore agit d'une manière différente sur les corps de nature organique, suivant qu'on met en présence ces substances complétement desséchées ou suivant qu'on fait intervenir l'eau. Dans le premier cas, le chlore, en vertu de son affinité pour l'hydrogène, s'empare d'un ou plusieurs équivalents de ce corps, avec lequel il forme de l'acide chlorhydrique; mais en même temps cet hydrogène enlevé se trouve remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore, ce qui fait que l'équilibre primitif du composé ne se trouve pas troublé. L'affinité du chlore pour l'hydrogène détermine la production du phénomène, la substitution du chlore à l'hydrogène n'en est que la cause secondaire. On obtient de la sorte une série de corps qui, par suite de cette introduction du chlore à la place de l'hydrogène, diffèrent nécessairement de la substance primitive tout en conservant un groupement mécanique identique. Afin de fixer les idées, considérons un cas simple; prenons, par exemple, un carbure d'hydrogène

$$C^m H^n = 4 \text{ vol.}$$

Si nous faisons agir sur un corps de cette nature des quantités croissantes de chlore sec, en nous aidant de la radiation solaire, nous aurons successivement :

$$C^m H^{n-1} Cl = 4 \text{ vol.},$$
$$C^m H^{n-2} Cl^2 = 4 \text{ vol.},$$
$$C^m H^{n-3} Cl^3 = 4 \text{ vol.},$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$C^m \quad Cl^n = 4 \text{ vol.}$$

Dans le cas où l'eau se trouve en présence des corps réagissants, les choses se passent autrement; cette substance étant, en effet, décomposée par le chlore, son oxygène devenu libre se portera sur la matière organique à laquelle il s'ajoutera pour former de nouveaux composés, ou bien il brûlera tout à la fois son carbone et son hydrogène pour donner finalement de l'acide carbonique et de l'eau. C'est ainsi que si l'on fait agir du chlore sur de l'alcool étendu, l'oxygène abandonné par la décomposition de l'eau commencera par transformer l'alcool en vinaigre, en acide acétique, tandis que si l'on épuise l'action, on obtiendra tout à la fois de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'eau.

Nous reviendrons avec détails sur cette action du chlore, lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières organiques.

§ 231. Le chlore possède les affinités les plus énergiques; vient-on à diriger ce gaz sur du phosphore, à la température ordinaire, ce dernier fond et brûle avec éclat. Le potassium, l'arsenic, l'antimoine, l'étain s'enflamment également dans ce gaz. Le fer, le cuivre, légèrement chauffés, y brûlent avec incandescence. Le mercure lui-même brûle avec flamme dans une atmosphère de chlore, pourvu toutefois qu'on le chauffe jusqu'à la température nécessaire pour produire sa volatilisation.

§ 232. Nous avons vu que le chlore et l'hydrogène préparés séparément à la lumière diffuse, puis mélangés dans l'obscurité, peuvent rester indéfiniment en contact sans réagir chimiquement, tant qu'ils sont maintenus dans un endroit complétement obscur.

On doit à M. Draper une expérience très-remarquable prouvant que le chlore qui a préalablement reçu l'action de la lumière directe du soleil devient apte à se combiner à l'hydrogène, même dans l'obscurité la plus profonde. MM. Favre et Silbermann ont con-

staté, de plus, que le chlore qui a reçu l'action directe des rayons solaires et celui qui n'a pas été soumis à cette action produisent des effets calorifiques différents en réagissant sur la potasse dans des conditions parfaitement identiques.

Leurs expériences, exécutées avec le plus grand soin, leur ont donné en moyenne pour la quantité de chaleur dégagée par la réaction de 1 gramme de chlore sur une même dissolution de potasse, employée à l'état concentré,

Chlore insolé.....	478,85
Chlore non insolé.....	439,70
Différence.....	39,15

Le chlore insolé présente, en outre, une tendance très-marquée à former du chlorate de potasse dans les dissolutions peu concentrées de cette base, ce qu'on n'observe pas à l'égard du chlore qui n'a pas été soumis à l'action de la radiation solaire.

Il résulte des expériences que nous venons de rapporter que le chlore éprouve de la part de la lumière des modifications analogues à celles que le soufre et le phosphore éprouvent de la part de la chaleur, analogues pareillement à celles que l'oxygène éprouve de la part de l'électricité.

CHAPITRE SEIZIÈME.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Combinaisons du chlore avec l'oxygène. — Acides chlorique, perchlorique, hypochlorique, chloreux et hypochloreux. — Circonstances dans lesquelles se forment ces différents composés; modes de préparation, propriétés, composition.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 233. Le chlore forme avec l'oxygène des combinaisons nombreuses qui sont toutes douées d'une grande instabilité. Aucune d'elles ne peut se produire directement; à l'exception d'une seule, toutes se défont sous l'influence d'une température inférieure à 100 degrés. Chose remarquable et contrairement à ce qu'on observe d'ordinaire, c'est la combinaison la plus riche en oxygène, celle qui, par conséquent, renferme le plus grand nombre de molécules élémentaires, qui résiste le mieux à l'action de la chaleur.

Ces différents composés, que nous n'étudierons que d'une manière sommaire, peuvent se formuler de la manière suivante :

Acide hypochloreux.....	ClO,
Acide chloreux.....	ClO^3,
Acide hypochlorique.....	ClO^4,
Acide chlorique.....	ClO^5,
Acide perchlorique.....	ClO^7.

La première et la quatrième de ces combinaisons offrent seules de l'intérêt : la première, en ce qu'elle est le principe actif des composés connus dans les arts sous le nom de *chlorures décolorants* et qui sont employés pour le blanchiment des étoffes de coton, de chanvre et de lin ; la quatrième, en ce qu'elle sert de point de départ à la préparation de toutes les autres.

ACIDE CHLORIQUE. Éq. = 75,5 ou 943,75.

§ 234. Si l'on fait passer un excès de chlore à travers une dissolution concentrée de potasse caustique, il se produit tout à la fois du chlorure de potassium et du chlorate de potasse. Ce dernier se sépare bientôt en vertu de sa faible solubilité formant, au fond de la liqueur, un dépôt d'écailles cristallines. On débarrasse complétement ce sel du chlorure de potassium, composé beaucoup plus soluble, au moyen de quelques lavages à l'eau froide. La réaction peut s'exprimer au moyen de la formule suivante :

$$6\,KO + 6\,Cl = ClO^5,\ KO + 5\,ClK.$$

Une fois qu'on s'est procuré le chlorate de potasse, on peut facilement en extraire l'acide chlorique en opérant de la manière suivante. On dissout le sel dans l'eau jusqu'à saturation; puis on verse dans la liqueur de l'acide hydrofluosilicique, qui forme avec la potasse un sel insoluble affectant l'aspect d'une gelée transparente. Comme ce précipité se voit à peine au moment de sa formation, il serait assez difficile de savoir à quel instant précis on doit cesser d'ajouter l'acide hydrofluosilicique; de là la nécessité d'en employer un excès pour que la décomposition soit complète. Si l'on jette le produit sur un filtre, la liqueur claire qui s'en écoulera contiendra donc à la fois l'acide chlorique isolé, de l'hydrofluosilicate de potasse, et l'excès d'acide hydrofluosilicique. On se débarrasse facilement de ce dernier en saturant la liqueur acide par de la baryte; on obtient alors de l'hydrofluosilicate de baryte insoluble et du chlorate qui reste en entier dissous.

Pour isoler l'acide chlorique, on n'a plus qu'à verser dans la dissolution du sel de baryte la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour s'emparer de la totalité de cette base. On sépare alors le sulfate de baryte au moyen du filtre, et l'on concentre la liqueur claire fournie par la filtration sous le récipient de la machine pneumatique. On obtient ainsi l'acide chlorique libre.

§ 235. Amené dans le vide au plus grand état de concentration sous lequel on puisse l'obtenir, l'acide chlorique retient de l'eau de combinaison qu'on ne saurait lui faire perdre sans en opérer la destruction. C'est un liquide sirupeux, de couleur jaunâtre, coloration qui tient à la présence d'une petite quantité de chlore

libre; aussi cet acide, qui rougit franchement la teinture de tournesol, la décolore-t-il ensuite. L'eau le dissout en toutes proportions. La chaleur le décompose en acides perchlorique et hypochlorique; mais ce dernier se dédoublant à cette température en ses deux principes constituants, en raison de sa grande instabilité, il en résulte qu'on ne recueille en réalité qu'un mélange de chlore et d'oxygène. On conçoit qu'un corps qui se décompose si facilement sous l'influence d'une faible élévation de température devra céder son oxygène aux corps combustibles avec assez de rapidité pour les brûler immédiatement, comme si on les chauffait au rouge au contact de l'air.

Quelques gouttes de cet acide, projetées sur du papier bien sec, l'enflamment aussitôt. Mêlé avec l'alcool, il l'enflamme subitement. Il agit de même avec le soufre et le phosphore. Avec l'acide étendu d'eau, rien de pareil ne se produit. Il donne bien encore naissance à des phénomènes d'oxydation, mais on n'observe aucune combustion vive.

Il est décomposé par les acides sulfureux, chlorhydrique, sulfhydrique, etc. Dans ces divers contacts, l'acide chlorique est réduit, et du chlore se trouve mis en liberté; c'est ce que démontrent les équations suivantes :

$$ClO^5 + 5SO^2 = 5SO^3 + Cl,$$
$$ClO^5 + 5ClH = 5HO + 6Cl,$$
$$ClO^5 + 5SH = 5HO + Cl + 5S.$$

Les acides saturés d'oxygène, tels que l'acide azotique, n'exercent aucune action sur l'acide chlorique. Il ne produit aucun trouble dans la dissolution d'argent, propriété qui le distingue du chlore et de l'acide chlorhydrique, et qui permet de reconnaître sa pureté.

§ 236. Sa composition se déduit de la décomposition que le chlorate de potasse éprouve de la part de la chaleur, ce sel se dédoublant, dans cette circonstance, en oxygène et chlorure de potassium. On trouve ainsi que

100 parties de chlorate de potasse donnent.....	60,84 chlorure de potassium, 39,16 oxygène.
60,84 de chlorure de potassium contiennent.....	28,98 chlore, 31,86 potassium.

Ces 31,86 de potassium exigent, pour se convertir en potasse, 6,53 d'oxygène, c'est-à-dire le $\frac{1}{5}$ de la quantité totale d'oxygène dégagée par le chlorate. L'acide chlorique renferme donc une quantité d'oxygène quintuple de celle que contient la potasse.

Si donc KCl représente la composition du chlorure de potassium,

ClO^5, KO sera celle du chlorate de potasse,

et ClO^5 représentera, par suite, l'équivalent de l'acide chlorique sec. On trouve ainsi que l'acide chlorique renferme :

Chlore.....	46,98
Oxygène.....	53,02
	100,00

L'acide chlorique n'a pas d'usage à l'état libre. Le chlorate de potasse, par son mélange avec des corps combustibles, sert à former des mélanges détonants. On l'emploie pareillement dans la fabrication des allumettes à friction.

ACIDE PERCHLORIQUE. Éq. = 91,5 ou 1143,75.

§ 237. Nous avons vu précédemment que ce composé prenait naissance dans la décomposition que la chaleur fait éprouver à l'acide chlorique, il est donc plus stable que ce dernier. On peut, en effet, le distiller sans lui faire subir la moindre altération, pourvu toutefois qu'on conduise l'opération avec lenteur.

L'acide perchlorique peut facilement s'obtenir à l'aide du perchlorate de potasse, sel qui se produit en abondance lorsqu'on soumet le chlorate de potasse à l'action d'une chaleur ménagée. Lorsqu'on chauffe, en effet, le chlorate de potasse, il commence par fondre, puis entre en ébullition en laissant dégager du gaz oxygène pur; mais bientôt, quoique le foyer sur lequel repose la cornue qui contient le sel fournisse autant de chaleur qu'auparavant, on voit la masse s'épaissir et le dégagement du gaz s'arrêter. Si l'on recueille avec soin le gaz oxygène, il est facile de se convaincre qu'il ne s'est dégagé que le $\frac{1}{3}$ du gaz contenu dans le chlorate de potasse. En chauffant plus fortement le résidu, le dégagement de l'oxygène recommence, et l'on n'obtient finalement que du chlorure de potassium.

1re *Phase de l'opération.* $2(ClO^5, KO) = 4O + ClO^7, KO + ClK$.

2e *Phase* $ClO^7, KO + ClK = 8O + 2ClK$.

En traitant par l'eau bouillante le résidu de la première opération, le perchlorate qui s'était d'abord dissous se dépose sous la forme d'un précipité cristallin à mesure que la liqueur se refroidit, tandis que le chlorure de potassium reste tout entier en dissolution.

Pour obtenir cet acide on pourrait suivre un procédé calqué sur celui que nous avons décrit précédemment relativement à la préparation de l'acide chlorique. Ce n'est pas là néanmoins la méthode que l'on suit ordinairement, et la stabilité plus grande de l'acide perchlorique va nous permettre d'opérer plus simplement. A cet effet on distille le perchlorate de potasse purifié par des lavages convenables avec de l'acide sulfurique, au maximum de concentration, étendu préalablement de la moitié de son poids d'eau; l'acide perchlorique passe à la distillation et vient se condenser dans le récipient sous forme liquide. Pour le concentrer, on le place dans le vide à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique à 66 degrés.

§ 238. Ainsi préparé, l'acide perchlorique contient de l'eau dont on ne saurait le débarrasser sans en opérer la décomposition. Il bout à 140 degrés, possède une densité de 1,65 et rougit la teinture de tournesol sans la décolorer ensuite. Il distille sans s'altérer, et n'est décomposé ni par les acides chlorhydrique et sulfhydrique, ni par l'acide sulfureux. Il ne précipite pas les sels d'argent, il précipite, au contraire, abondamment les sels de potasse.

On peut l'obtenir anhydre par la décomposition spontanée de l'acide hypochlorique dans des vases bien secs, sous l'influence des rayons solaires; il se dépose alors sous forme de cristaux contre les parois.

La composition de l'acide perchlorique s'établit de la même manière que celle de l'acide chlorique.

On trouve qu'il renferme :

Chlore.....	38,77
Oxygène.....	61,23
	100,00

ce qui conduit à la formule

$$ClO^7.$$

ACIDE HYPOCHLORIQUE. Éq. = 67,5 ou 843,75.

§ 239. Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique au maximum de concentration sur le chlorate de potasse, il se dégage un gaz jaune-verdâtre d'une odeur caractéristique, c'est l'*acide hypochlorique*. Sa formation peut s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$3(ClO^5, KO) + 2(SO^3, HO) = 2(SO^3, KO) + ClO^7, KO + 2ClO^4 + 2HO.$$

Il ne faut pas faire cette expérience sans prendre de grandes précautions, le gaz qui se produit dans cette circonstance se décomposant souvent d'une manière spontanée en produisant des détonations violentes. Il faut opérer sur de petites quantités de matières à la fois, employer le sel fondu, puis grossièrement concassé, refroidir préalablement l'acide sulfurique et placer le mélange dans un petit tube fermé par un bout. Pour 1 partie de chlorate de potasse, il faut employer 4 à 5 parties d'acide sulfurique.

L'acide hypochlorique obtenu sous forme gazeuse peut être liquéfié très-facilement; il suffit, à cet effet, de faire arriver le gaz dans une éprouvette entourée d'un mélange de glace et de sel. Il se présente alors sous la forme d'un liquide rouge-orangé. Placé dans le bain d'acide carbonique solide et d'éther, il se solidifie.

L'eau dissout environ 20 fois son volume d'acide hypochlorique gazeux. La potasse ne forme pas avec lui de combinaison définie, elle le décompose en fournissant à la fois du chlorate et du chlorite. Sous ce rapport il se rapproche de l'acide hypoazotique qui, dans les mêmes circonstances, se dédouble en acides azoteux et azotique.

L'analyse de ce composé conduit à la formule

$$ClO^4.$$

ACIDE CHLOREUX. Éq. = 59,5 ou 743,75.

§ 240. Ce composé prend naissance toutes les fois qu'on soumet l'acide chlorique à l'action de corps désoxydants.

Pour le préparer, on introduit dans un petit tube bouché par une extrémité, qui doit en être rempli presque entièrement, un

mélange de :

Acide arsénieux....	15 parties	et chauffer au bain-marie vers 40 à 50 degrés.
Chlorate de potasse.	20 parties	
Acide azotique.....	60 parties	
Eau.....	20 parties	

L'acide arsénieux et le chlorate de potasse doivent être réduits en fine poussière, on en fait une pâte liquide avec de l'eau, puis on ajoute au mélange l'acide azotique étendu de la quantité d'eau nécessaire. Le mélange est ensuite introduit soit dans un tube, soit dans un petit ballon qu'on a soin de remplir presque entièrement, après quoi on chauffe lentement au bain-marie.

En observant les précautions indiquées, l'opération marche avec une régularité parfaite. Comme, malgré tous ces soins, il pourrait parfois se produire des secousses capables d'entraîner la rupture du vase, il est important, pour éviter toute chance d'accident, de recouvrir l'appareil d'un linge plié en double.

§ 241. Ainsi préparé, l'acide chloreux est un gaz d'un jaune verdâtre assez foncé. Son odeur est très-irritante. Il décolore le tournesol et l'indigo. Sa densité est égale à 2,646. Un litre de ce gaz pèse, par conséquent, $3^{gr},43$. Il ne se liquéfie pas sous l'influence d'un froid de — 20 degrés. L'eau en dissout environ 5 à 6 fois son volume; la dissolution saturée possède une couleur d'un jaune d'or foncé. Il tache la peau en jaune.

Il détone avec le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore et l'arsenic.

L'iode le décompose; il se produit du chlorure d'iode et de l'acide iodique.

Les métaux sont, en général, sans action sur l'acide chloreux ; le mercure fait exception.

Il s'unit aux bases avec lesquelles il forme des composés définis.

Ce composé renferme, en centièmes :

Chlore.....	59,64
Oxygène.....	40,36
	100,00

ce qui conduit à la formule

$$ClO^3.$$

ACIDE HYPOCHLOREUX. Éq. = 43,5 ou 543,75.

§ 242. Nous avons vu plus haut que lorsqu'on fait arriver un excès de chlore dans une dissolution concentrée de potasse, il se dépose un sel sous la forme d'écailles brillantes, tandis que la liqueur retient du chlorure de potassium en dissolution. Si l'on remplace la liqueur alcaline précédente par une dissolution étendue, si l'on évite, en outre, l'emploi d'un excès de chlore, et l'élévation de la température, nous obtiendrons bien encore, comme tout à l'heure, du chlorure de potassium, mais il ne se produira pas cette fois d'acide chlorique. Ce dernier se trouve remplacé par un composé formé d'équivalents égaux de chlore et d'oxygène, auquel on donne le nom d'*acide hypochloreux*.

Ce mélange de chlorure de potassium et d'hypochlorite de potasse, auquel nous venons de donner naissance, constitue l'*eau de Javel* du commerce. Elle possède des propriétés décolorantes fort énergiques, qu'elle doit à l'acide hypochloreux.

La réaction qui donne naissance à ces produits peut s'exprimer au moyen de l'équation.

$$2\,KO + 2\,Cl = ClO,\ KO + ClK.$$

Si l'on remplace la potasse par une base plus faible, par l'oxyde rouge de mercure par exemple, il ne se forme plus d'hypochlorite, mais bien de l'acide hypochloreux libre. On peut employer deux méthodes, suivant qu'on veut se procurer une dissolution d'acide hypochloreux ou qu'on veut l'obtenir anhydre.

Dans le premier cas, on introduit dans un grand flacon rempli de chlore de l'oxyde de mercure délayé dans une petite quantité d'eau. La couleur de l'atmosphère intérieure du flacon s'affaiblit graduellement et finit bientôt par disparaître; alors la réaction est achevée. Si pour 2 équivalents de chlore on n'emploie qu'un seul équivalent d'oxyde mercuriel, il se produit de l'acide hypochloreux et du chlorure de mercure; si, la quantité de chlore restant la même, on double la proportion de l'oxyde mercuriel, il se produit encore de l'acide hypochloreux, mais cette fois c'est de l'oxychlorure de mercure qui prend naissance.

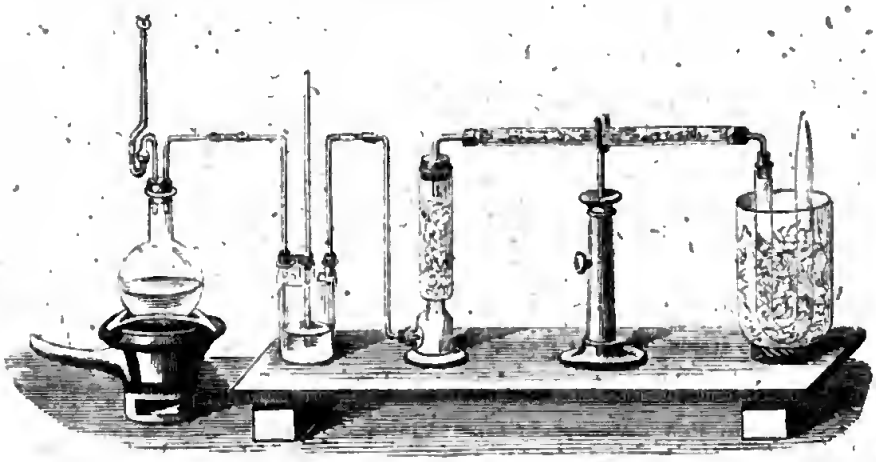
C'est ce qu'indiquent les deux équations suivantes :

$$2\,Cl + HgO = HgCl + ClO, \quad 2\,Cl + 2\,HgO = HgO,\ HgCl + ClO.$$

L'eau qui tenait en suspension l'oxyde de mercure retient maintenant en dissolution l'acide hypochloreux et jouit de propriétés décolorantes très-énergiques; mais elle renferme en outre du chlorure mercuriel, on n'a donc de la sorte qu'un produit très-impur.

§ 243. On peut l'obtenir anhydre et pur en faisant arriver très-lentement un courant (*fig.* 92) de chlore sec sur de l'oxyde de

Fig. 92.



mercure, obtenu par la précipitation d'un de ses sels, de l'azotate par exemple, au moyen d'un excès de potasse. On lave soigneusement le dépôt jaune qui se forme, on le sèche à une température qui ne doit pas dépasser 300 degrés, puis on l'introduit dans un tube de verre horizontal, à l'extrémité duquel on adapte un tube recourbé.

Le chlorure formé reste dans le tube, et l'acide hypochloreux se dégage sous forme gazeuse. Si l'on fait rendre le gaz dans un matras refroidi par un mélange de glace et de sel, il se condense sous la forme d'un liquide rouge vermeil qui bout à + 20 degrés.

La densité de ce gaz est égale à 2,977. Son odeur participe de celle du chlore et de l'iode, sa vapeur est irritante. L'arsenic, le phosphore, le potassium, l'antimoine y brûlent avec flamme et font explosion. Il détone par la chaleur; un trait de lime le fait quelquefois détoner : aussi ne doit-on le manier qu'avec beaucoup de précautions.

L'eau en dissout 200 fois son volume. La dissolution est jaune, elle présente l'odeur de l'eau de Javel et jouit de propriétés oxy-

dantes et décolorantes très-énergiques; elle change, par exemple, instantanément le sulfure de plomb en sulfate. Elle désorganise la peau en produisant une douleur assez vive. Elle détruit les matières colorantes de nature organique en agissant à la fois par le chlore et l'oxygène qu'elle contient.

L'acide hypochloreux s'unit avec l'eau pour produire un hydrate dont la couleur est moins intense que celle du gaz.

L'acide chlorhydrique décompose rapidement l'acide hypochloreux en donnant naissance à du chlore et à de l'eau, ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$ClO + ClH = HO + 2Cl.$$

Ce qui se produit à l'égard de l'acide chlorhydrique libre peut se passer également pour les chlorures alcalins lorsqu'un acide se trouve en présence. Or les chlorures décolorants qu'on utilise dans les arts pour le blanchiment des toiles sont des mélanges de chlorures et d'hypochlorites; dès lors l'acide hypochloreux mis en liberté par l'acide carbonique de l'air peut réagir sur le chlorure et par suite opérer le dégagement du chlore nécessaire à la décoloration.

§ 244. L'analyse de l'acide hypochloreux nous apprend qu'il renferme, sur 100 parties :

Chlore	81,59
Oxygène	18,41
	100,00

Sa densité, déterminée par l'expérience directe, prouve qu'un volume de ce gaz renferme $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène pour 1 volume de chlore.

En effet,

Si à la densité du chlore	2,440
on ajoute la demi-densité de l'oxygène	0,553
on obtient le nombre	2,993

très-voisin de 2,997.

Digitized by Google

CHAPITRE DIX-SEPTIÈME.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE, L'AZOTE, LE SOUFRE, LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC.

Combinaison du chlore avec l'hydrogène. — Circonstances dans lesquelles se produit cette combinaison; préparation, propriétés, établissement de sa composition par l'analyse et par la synthèse. — Préparation de l'acide chlorhydrique en grand. — Purification de l'acide du commerce. — Eau régale. — Chlorure d'azote. — Chlorures de soufre. — Chlorures de phosphore. — Chlorure d'arsenic.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. Éq = 36,5 ou 456,25.

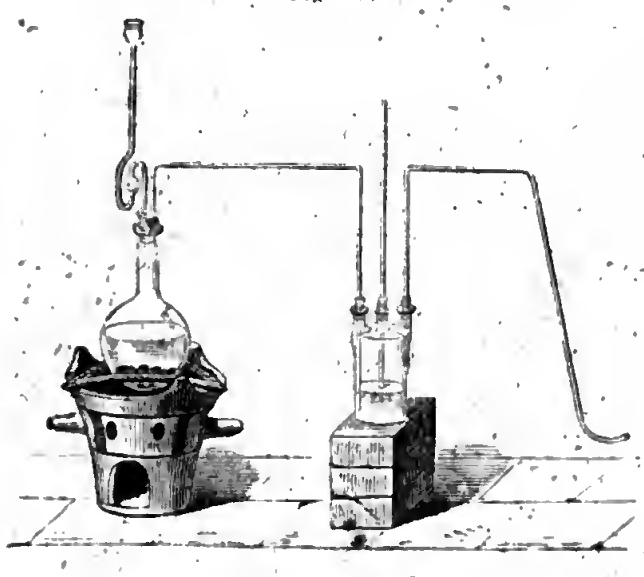
§ 245. Le chlore, qui possède pour l'hydrogène une affinité des plus puissantes, ainsi que nous l'avons constaté dans le chapitre précédent, ne forme avec ce dernier qu'une seule combinaison; mais celle-ci possède en revanche une stabilité considérable. Ce résultat que nous présente le chlore dans son union avec l'hydrogène, n'est pas un cas particulier, il est remarquable au contraire par sa généralité. Lorsque deux corps doués d'affinités énergiques sont mis en présence, l'expérience apprend, en effet, qu'ils ne s'unissent jamais qu'en un très-petit nombre de proportions et qu'en outre les composés formés présentent une très-grande résistance à la décomposition; lorsqu'au contraire les deux corps qu'on fait réagir ne sont sollicités que par des affinités très-faibles, ils forment d'ordinaire des combinaisons nombreuses, qui se détruisent sous les plus faibles influences. Les combinaisons que le chlore forme avec l'oxygène viennent de nous en offrir un exemple frappant.

La combinaison du chlore avec l'hydrogène peut s'effectuer directement, soit sous l'influence de la chaleur, soit sous l'influence de la lumière; mais ce procédé, tout simple qu'il est, serait impraticable lorsqu'il s'agit de préparer de grandes masses d'acide chlorhydrique, soit pour les besoins des arts, soit pour des recherches de laboratoire.

La nature nous offre avec profusion le sel marin, qui n'est autre qu'un composé de chlore et de sodium : c'est à l'aide de ce sel qu'on se procure tout l'acide chlorhydrique consommé pour les besoins des arts, en remplaçant l'équivalent de sodium qu'il renferme par 1 équivalent d'hydrogène.

On parvient facilement à ce résultat (*fig.* 93) en faisant agir sur le chlorure de sodium l'acide sulfurique concentré.

Fig. 93.



La réaction s'opère d'une manière simple qu'on peut formuler ainsi :

$$NaCl + SO^3, HO = SO^3, NaO + ClH.$$

L'eau de l'acide est décomposée, il s'établit entre le métal du chlorure et l'hydrogène un échange en vertu duquel l'acide chlorhydrique se trouve mis en liberté. L'eau dissolvant ce gaz en proportions considérables, on le recueille dans des éprouvettes sur le mercure.

§ 246. A l'état de pureté, c'est un gaz incolore qui rougit fortement la teinture de tournesol. Son odeur est piquante et suffocante; il éteint les corps en combustion. La densité de l'acide chlorhydrique est de 1,247. Un litre de ce gaz pèse par conséquent $1^{gr},612$. Ce gaz, qui ne présente aucun phénomène particulier lorsqu'on le fait passer dans une éprouvette contenant de l'air parfaitement sec, répand d'épaisses fumées au contact de l'atmosphère.

Ce résultat s'explique facilement lorsqu'on se rappelle que l'air renferme une certaine quantité de vapeur aqueuse; en effet, le gaz chlorhydrique, possédant une affinité considérable pour l'eau, s'empare de la vapeur qu'il rencontre dans l'air en formant un composé doué d'une tension plus faible que celle de l'eau pure et qui se précipite dès lors sous la forme d'un véritable brouillard.

Ce gaz peut être liquéfié par l'action d'une pression et d'un froid convenables. Une chaleur rouge intense n'en opère pas la décomposition. Il n'est décomposé que partiellement par une série d'étincelles électriques.

§ 247. La composition de l'acide chlorhydrique peut s'établir à l'aide de l'analyse et de la synthèse.

Pour déterminer cette composition par l'analyse, on opère de la manière suivante. On introduit dans une cloche courbe placée sur le mercure et remplie de ce métal, un volume déterminé de gaz chlorhydrique, 100 centimètres cubes par exemple; au moyen d'une tige mince de fer (*fig.* 94) on fait parvenir dans la partie courbe de la cloche un globule de potassium, puis on chauffe cette

Fig. 94

dernière au moyen de la flamme d'une lampe à alcool. Le potassium décompose intégralement l'acide chlorhydrique, s'empare de la totalité de son chlore et met l'hydrogène en liberté. Si l'on mesure le gaz qui reste après l'opération, on trouve qu'il n'occupe plus qu'un volume de 50 centimètres cubes. L'acide chlorhydrique renferme donc d'après cela la moitié de son volume d'hydrogène.

Digitized by Google

En retranchant de la densité du gaz chlorhydrique..... 1,2470
la demi-densité de l'hydrogène..... 0,0346

il reste..... 1,2134
qui représente sensiblement la demi-densité du chlore..... $\frac{2,440}{2} = 1,220$

Maintenant, pour avoir les quantités de chlore et d'hydrogène contenues dans 100 parties en poids d'acide chlorhydrique, il suffit de poser les proportions suivantes :

$$1,247 : 1,2134 :: 200 : x, \quad x = 97,27,$$
$$1,247 : 0,0046 :: 100 : y, \quad y = 2,73.$$

L'acide chlorhydrique renferme donc

Chlore.....	97,27
Hydrogène.....	2,73
	100,00

§ 248. Cette composition peut être facilement vérifiée par la synthèse.

En traitant dans le chapitre précédent des propriétés du chlore, nous avons fait voir que sous l'influence de la lumière diffuse ce gaz se combine avec l'hydrogène, lentement à la vérité, mais d'une manière complète. Or cette dernière propriété va nous fournir un moyen facile et sûr d'établir la composition cherchée.

A cet effet on prend un flacon et un ballon d'égales capacités (*fig.* 95), choisis de telle manière que le col du second puisse entrer à frottement dans le col du premier. On remplit ensuite le flacon de chlore pur et sec et le ballon d'hydrogène également pur et desséché, résultat facile à obtenir lorsqu'on se rappelle la grande différence qui existe entre la densité de l'air et celle des gaz que nous employons ici. Les deux vases étant remplis, on les fait communiquer l'un avec l'autre ainsi que l'indique la figure. Les deux gaz se mélangent, et l'on voit bientôt la teinte du chlore s'affaiblir. Quand celle-ci sera

Fig. 95

devenue très-faible, on pourra sans danger exposer l'appareil à l'action directe des rayons solaires pour terminer la réaction. En ouvrant alors les vases sous le mercure, on reconnaît que le volume n'a pas varié. Ainsi l'hydrogène et le chlore en s'unissant ont produit un composé gazeux dont le volume est resté le même sous la même pression. On peut s'assurer encore qu'il ne reste ni chlore, ni hydrogène libre dans l'appareil, car le gaz est incolore et n'altère pas le mercure, et de plus il est entièrement absorbable par l'eau. Cette expérience nous apprend donc, comme la précédente, que l'acide chlorhydrique résulte de l'union de volumes égaux de chlore et d'hydrogène. L'analyse et la synthèse sont donc d'accord pour nous démontrer que

$$1 \text{ vol. gaz chlorhydrique} = \tfrac{1}{2} \text{ vol. Cl} + \tfrac{1}{2} \text{ vol. hydrogène.}$$

§ 249. L'eau à 4 degrés et sous la pression de $0^m,76$ dissout environ 480 fois son volume d'acide chlorhydrique; la densité de cette dissolution est égale à 1,21. La dissolution saturée fume à l'air; cela tient à ce qu'elle dégage continuellement de l'acide gazeux, puisque, placée dans une atmosphère indéfinie qui ne renferme pas d'acide chlorhydrique, elle se trouve comme dans le vide, d'après la loi de la diffusion des gaz.

Nous allons ici donner un tableau qui fera connaître les proportions en poids d'acide chlorhydrique pour 100 parties d'eau contenues dans des dissolutions de densités déterminées.

Densités	1,21 = 73	gaz pour 100 d'eau.
id.	1,19 = 59	id.
id.	1,16 = 45	id.
id.	1,13 = 33	id.
id.	1,11 = 27	id.

L'absorption du gaz chlorhydrique par l'eau se fait d'une manière instantanée. On le démontre facilement en prenant une cloche remplie de ce gaz sur la cuve à mercure sous laquelle on passe une soucoupe qu'on remplit de ce métal, puis on descend le système dans une terrine pleine d'eau, de manière à faire reposer la soucoupe sur le fond de la terrine. Le mercure contenu dans l'éprouvette et dans la soucoupe s'oppose à la communication du gaz avec l'eau; mais si l'on soulève brusquement la cloche,

Digitized by Google

l'eau s'y précipite avec une telle vitesse, que très-souvent l'éprouvette est brisée par le choc. Pour que cette expérience réussisse, il faut que le gaz soit parfaitement pur; il suffit, en effet, qu'il contienne la moindre bulle d'air pour que celle-ci, faisant ressort, amortisse la violence du choc et s'oppose à la rupture de la cloche.

La glace fond dans le gaz chlorhydrique, se liquéfie rapidement et l'absorbe.

La dissolution d'acide chlorhydrique saturée à froid, et dont la densité est représentée par 1,21, possède une composition qu'on peut exprimer par la formule

$$ClH + 6HO.$$

Exposée à l'air, cette dissolution perd une grande partie du gaz qu'elle renferme et donne finalement un produit dont on peut représenter la composition par la formule

$$ClH + 12HO.$$

Enfin cette dissolution soumise à l'action de la chaleur laisse échapper une nouvelle portion de gaz; mais le dégagement s'arrête bientôt, et il distille à partir de cette époque une liqueur acide qui présente jusqu'à la fin une composition constante. Ce liquide, dont la densité est de 1,11 et qui bout à la température de 110 degrés, fournit à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule

$$ClH + 16HO.$$

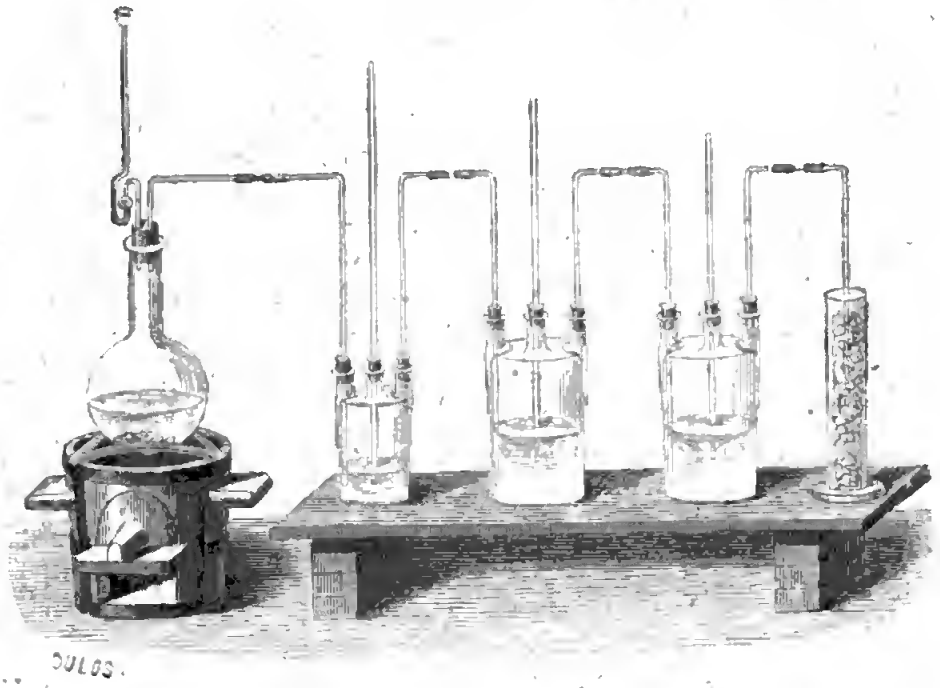
C'est un hydrate défini très-stable. Si l'on ajoute à cette liqueur acide un excès d'eau, puis qu'on distille, il passe dans les premiers moments de l'eau légèrement acide, la liqueur se concentre en même temps que la température d'ébullition s'élève jusqu'à ce qu'elle ait atteint 110 degrés, époque à laquelle l'hydrate défini $ClH + 16HO$ distille intégralement.

Lorsqu'on détermine la densité de vapeur de cette combinaison, on reconnaît que l'eau et l'acide se sont unis sans éprouver de condensation.

§ 250. Pour préparer la dissolution du gaz chlorhydrique, on fait usage de l'appareil de Woulf. A cet effet, on introduit dans un

ballon (*fig.* 96), d'une capacité de 1 à 2 litres, du sel marin fondu

Fig. 96.



sous la forme de fragments de la grosseur d'une noisette environ, puis on verse par petites portions sur ce sel, à l'aide d'un tube en S qui fait en même temps fonction de tube de sûreté, de l'acide sulfurique concentré. Le tube, par lequel se dégage le gaz, communique d'abord avec un flacon de petite dimension qu'on désigne sous le nom de *flacon de lavage*, destiné à retenir les vapeurs d'acide sulfurique que le gaz pourrait entraîner en se dégageant. On dispose à la suite de ce vase plusieurs flacons à trois tubulures de plus grande dimension qu'on remplit aux trois quarts d'eau. Les tubes qui amènent le gaz dans ces divers flacons doivent plonger au plus de quelques millimètres dans le liquide qu'ils renferment, car la dissolution étant plus dense que l'eau pure, il en résulte qu'à mesure que cette dernière se sature, elle se précipite au fond du vase et se trouve remplacée par une nouvelle couche d'eau. En opérant de la sorte, on évite une augmentation de pression qui ne servirait à rien.

§ 251. Dans les arts on prépare encore cette dissolution en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur le sel marin, mais on

remplace cette fois le ballon de verre qui sert de générateur par de grands cylindres de fonte disposés horizontalement dans un fourneau, qui envoient par l'intermédiaire de tubes le gaz acide dans de grandes bonbonnes de grès à deux tubulures remplies à moitié d'eau.

L'acide liquide du commerce n'est jamais pur, il renferme ordinairement

De l'acide sulfurique,
De l'acide sulfureux,
Du sesquichlorure de fer.

On peut facilement le débarrasser de ces différents produits en y faisant arriver quelques bulles du chlore qui, sous l'influence de l'eau, transforment l'acide sulfureux en acide sulfurique, versant ensuite du chlorure de barium qui donne du sulfate de baryte et de l'acide chlorhydrique, lequel s'ajoute à celui de la dissolution, puis distillant, en ayant soin de recueillir tout au plus les $\frac{9}{10}$ du produit. On obtient de la sorte un liquide incolore qui est de l'acide chlorhydrique parfaitement pur.

§ 252. L'action des corps non métalliques sur l'acide chlorhydrique est nulle. L'action des métaux est analogue à celle qu'ils exercent sur l'eau : en général, les métaux qui décomposent l'eau au-dessous du rouge vif, décomposent l'acide chlorhydrique.

Les oxydes métalliques opèrent la décomposition de l'acide chlorhydrique; leur oxygène tend à s'unir à l'hydrogène pour former de l'eau, tandis que le métal se combine avec le chlore.

Dans le cas des protoxydes, on a

$$MO + ClH = HO + MCl.$$

Si l'on remplace le protoxyde par un bioxyde, il peut se présenter deux cas : l'oxygène de l'oxyde forme toujours de l'eau par son union avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, mais il peut se faire que le métal soit incapable de former avec le chlore, devenu libre, un chlorure correspondant à l'oxyde, auquel cas une portion de ce chlore se dégage. Ces deux cas peuvent s'exprimer au moyen des deux équations suivantes :

$$MO^2 + 2\,ClH = 2\,HO + MCl^2,$$
$$MO^2 + 2\,ClH = 2\,HO + MCl + Cl.$$

En général, lorsqu'on fait agir sur l'acide chlorhydrique un oxyde dont le métal n'est pas susceptible de former un chlorure correspondant, une portion du chlore de l'acide chlorhydrique devient libre et se dégage. Tel est le cas du bioxyde de manganèse. Nous avons mis à profit cette propriété dans le chapitre précédent pour nous procurer le chlore.

§ 253. L'acide chlorhydrique produit dans la dissolution des sels de plomb un précipité blanc qu'un excès d'eau redissout; avec les sels d'oxydule de mercure un précipité blanc insoluble dans un excès d'eau, mais qui se redissout facilement lorsqu'on fait arriver dans le liquide qui surnage le précipité du chlore en excès. Enfin il fait naître dans les sels d'argent un précipité blanc d'une insolubilité complète dans l'eau pure, dans l'eau chlorée, dans l'eau acidulée par de l'acide azotique, mais qui se dissout avec la plus grande facilité dans l'ammoniaque. Ce précipité blanc, qui se colore promptement en violet noirâtre sous l'influence de la lumière, est tout à fait caractéristique.

EAU RÉGALE.

§ 254. Lorsqu'on met un métal de la dernière section, tel que de l'or ou du platine, en présence de l'acide azotique, il ne se produit aucune action; il en est de même lorsqu'on remplace l'acide azotique par l'acide chlorhydrique. Mais vient-on à mêler ces deux acides, l'or et le platine disparaissent promptement en se transformant en chlorures. Que se passe-t-il donc dans ce contact? Il suffit d'examiner attentivement le mélange pour s'assurer que du chlore et des vapeurs nitreuses se trouvent mis en liberté, ce qui explique suffisamment l'action de ce mélange sur les métaux précités. On s'en rend parfaitement compte au moyen de l'équation

$$AzO^5 + ClH = AzO^4 + Cl + HO.$$

L'eau régale est donc à la fois un réactif oxydant et chlorurant. Outre le chlore et la vapeur nitreuse qui se développent dans l'action réciproque des acides azotique et chlorhydrique, il se produit des corps particuliers découverts par M. Baudrimont, et dont M. Gay-Lussac a fait connaître en détail les propriétés.

Le premier de ces composés est représenté par la formule

$$AzO^2Cl^2;$$

il correspond, comme on voit, à la vapeur hypoazotique.

Le second a pour formule

$$AzO^2Cl$$

et correspond à l'acide azoteux.

Lorsqu'on fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique, il se forme donc un mélange de chlore, d'acides *chloronitreux* et *chloronitrique*. Introduit on dans ce mélange un métal inattaquable par chacun d'eux, pris séparément, tel que l'or, celui-ci s'empare du chlore mis à nu, tandis que les vapeurs chloronitriques et chloronitreuses se dégagent sans éprouver d'altération. On ne saurait donc considérer ces corps comme constituant, comme on l'avait cru, le principe actif de l'eau régale.

CHLORURE D'AZOTE.

§ 255. En parlant de l'action du chlore sur l'ammoniaque, § 126, nous avons fait voir que, tant que cette substance était en excès il se dégageait du gaz azote avec formation de sel ammoniac, tandis qu'après la saturation complète du gaz alcalin, il se produisait un liquide huileux très-instable et détonant avec une extrême violence : c'est le chlorure d'azote. La formation de ce composé peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$ClH, AzH^3 + 6Cl = 4ClH + AzCl^3.$$

Ce composé s'obtient facilement en introduisant une dissolution concentrée de chlorure de sodium dans un entonnoir à douille effilée dont l'extrémité plonge dans une capsule renfermant du mercure. On verse avec précaution, à l'aide d'une pipette, sur ce liquide, une dissolution de sel ammoniac afin qu'elle ne s'y mélange pas, puis on fait arriver du chlore bulle à bulle au milieu de ce liquide. Le chlorure d'azote prend bientôt naissance et tombe en gouttes huileuses au milieu de la dissolution de sel marin qui ne l'altère pas. Quand il s'est rassemblé, au fond de l'entonnoir, une certaine quantité de ce liquide, on l'en retire en enlevant l'entonnoir, bou-

chant son extrémité avec le doigt, et le laissant tomber dans de petits flacons de verre minces, afin que si l'explosion vient à se manifester, l'opérateur ne coure aucun danger.

CHLORURES DE SOUFRE.

§ 256. Le chlore forme avec le soufre deux combinaisons qui s'obtiennent directement. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur du soufre chauffé à la température de sa fusion, on voit ce corps se fluidifier graduellement. On obtient ainsi deux produits distincts, suivant que le soufre se trouve en excès relativement au chlore ou suivant que l'inverse a lieu. Le premier produit qui résulte de cette action est représenté par la formule

$$S^2Cl.$$

On attribue au second la formule

$$SCl.$$

Le premier distille à une température fixe sans éprouver la plus légère altération, présentant tous les caractères d'une véritable combinaison. Il n'en est pas de même du second ; essaye-t-on, en effet, de le distiller, il est facile de se convaincre qu'il ne possède aucune des propriétés qu'on rencontre dans tout composé défini. C'est ainsi que dès la température de + 20 degrés il laisse dégager un gaz que l'eau décompose en mettant en liberté du chlore, tandis qu'elle retient en dissolution des acides chlorhydrique et sulfurique, en même temps qu'elle devient laiteuse par suite d'un dépôt de soufre. La température d'ébullition s'élève en outre graduellement et ne devient constante qu'à 138 degrés, point d'ébullition du sous-chlorure jaune.

Dans un travail récent, M. Carius admet l'existence de trois chlorures de soufre distincts qui seraient représentés par les formules

$$S^2Cl^2 = Cl^2S^2,$$
$$S^2Cl^4 = Cl^2S^2Cl^2,$$
$$S^4Cl^2 = Cl^2S^2S^2.$$

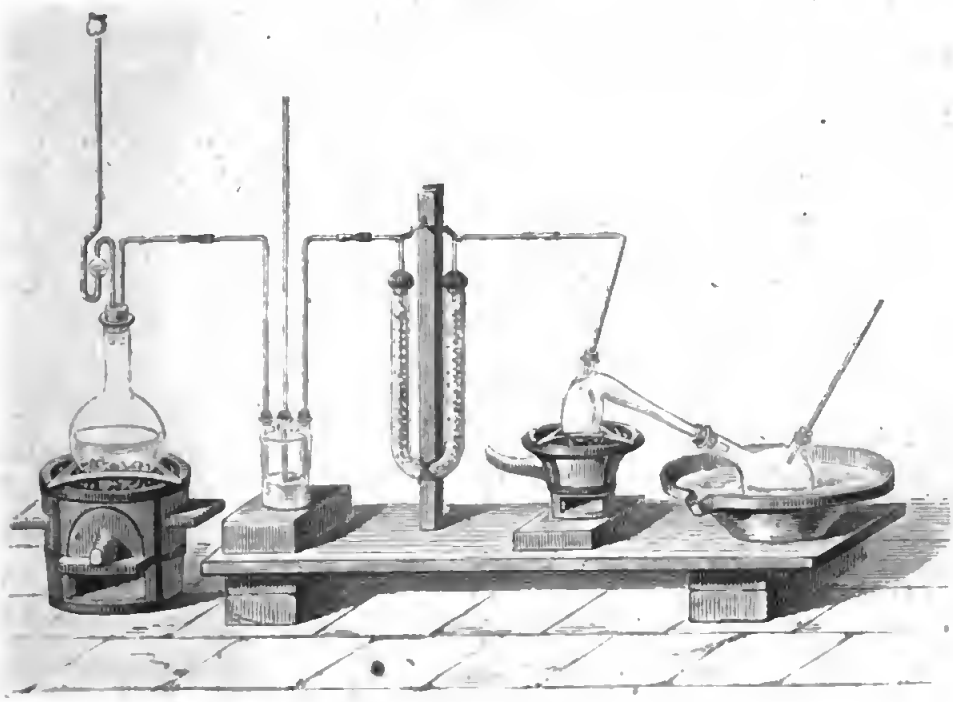
Digitized by Google

CHLORURES DE PHOSPHORE.

§ 257. Le chlore forme avec le phosphore deux combinaisons définies qui correspondent aux acides phosphoreux et phosphorique.

On les prépare à la manière des chlorures de soufre. A cet effet on place des fragments de phosphore au fond d'une cornue tubulée (*fig.* 97), dans laquelle on fait arriver bulle à bulle du chlore

Fig. 97.



soigneusement desséché. La combinaison s'opère avec un grand dégagement de chaleur et le phosphore s'enflamme. Tant que le phosphore est en excès, on voit se produire un liquide incolore qui ruisselle le long des parois du col de la cornue, et qu'on peut facilement recueillir en adaptant au col un récipient qu'on a soin de refroidir. On le purifie par une nouvelle rectification.

Si l'on continue à faire arriver du chlore dans l'appareil, le liquide disparaît bientôt pour faire place à une substance jaunâtre cristallisée, moins volatile, qui se dépose contre les parois de la cornue. On purifie cette substance en la distillant de nouveau.

La composition de ces deux produits est exprimée par les

formules

$$PhCl^3 \text{ pour le composé liquide}$$

et

$$PhCl^5 \text{ pour le composé solide.}$$

L'eau produit dans son contact avec ces corps des résultats remarquables par leur netteté. Verse-t-on, par exemple, le premier composé goutte à goutte dans un verre renfermant de l'eau distillée, celui-ci tombe d'abord au fond du vase comme une huile pesante, puis bientôt une réaction vive se manifeste, il se dégage des vapeurs acides, et l'on peut constater dans la liqueur la présence des acides chlorhydrique et phosphoreux. Le composé solide se comporte d'une manière analogue, seulement dans ce dernier cas l'acide phosphoreux se trouve remplacé par l'acide phosphorique.

Ces deux réactions peuvent s'exprimer au moyen des deux équations suivantes :

$$PhCl^3 + 6HO = 3ClH + PhO^3, 3HO,$$
$$PhCl^5 + 8HO = 5ClH + PhO^5, 3HO.$$

§ 258. La densité de vapeur du protochlorure de phosphore déterminée par l'expérience directe a conduit au nombre 4,742.

En rapprochant ce résultat de la composition centésimale, on en déduit que

$$1 \text{ vol. protochl. de phosph.} = \tfrac{1}{4} \text{ vol. vap. Ph.} + 1\tfrac{1}{2} \text{ vol. Cl.}$$

En effet,

$$\begin{array}{lr} \tfrac{1}{4} \text{ vol. vap. Ph} = & 1,071 \\ 1\tfrac{1}{2} \text{ vol. Cl} = & 3,660 \\ \hline & 4,731 \end{array}$$

nombre très-voisin de celui que fournit l'expérience et qui nous conduit, relativement à la constitution de ce corps, à un mode de groupement qui n'a rien que de très-ordinaire.

§ 259. La densité de vapeur du perchlorure de phosphore présente, au contraire, une anomalie singulière si nous le considérons comme un simple composé de chlore et de phosphore.

En effet, l'expérience directe donnant pour la densité de vapeur de ce corps le nombre 3,650, il faudra considérer son équivalent

comme formé de l'union de 1 volume de vapeur de phosphore et de 10 volumes de chlore condensés en 8 volumes.

En effet, si

à 1 volume de vapeur de phosphore..... = 4,320
nous ajoutons 10 volumes de chlore..... = 24,400

nous obtiendrons le nombre suivant

qui divisé par 8 donne..... $\frac{28,720}{8} = 3,69$

D'après la manière dont le perchlorure de phosphore se comporte avec certains composés, on peut en conclure que le chlore s'y trouve sous deux formes bien distinctes, ce qui m'a conduit à considérer ce corps comme un composé de chlore et de chlorure de phosphore $PhCl^3$ à volumes égaux. La formule du perchlorure de phosphore devrait alors s'écrire de la manière suivante :

$$PhCl^3, Cl^2 = 8 \text{ vol.}$$

Les réactions que présente ce corps à l'égard des composés oxygénés, sulfurés, etc., les plus simples comme les plus complexes, ainsi que j'aurai l'occasion de vous le démontrer, lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières organiques, prêtent un appui solide à cette manière de voir. Quant à présent, nous pouvons constater que lorsqu'on fait agir sur 1 équivalent de perchlorure de phosphrore 2 équivalents de vapeur aqueuse, de gaz sulfhydrique, ou d'ammoniaque sèche, on donne naissanco à des composés qui sont représentés par les formules :

$PhCl^3, O^2$, *Chloroxyde de phosphore* = 4 vol.,
$PhCl^3, S^2$, *Chlorosulfure de phosphore* = 4 vol.,
$PhCl^3, (AzH^2)^2$, *Chloramidure de phosphore*,

qui ne diffèrent, comme on voit, du perchlorure de phosphore que par la substitution de 2 équivalents d'oxygène, de soufre ou d'amidogène AzH^2 à 2 molécules de chlore. En admettant pour le perchlorure de phosphore une pareille constitution, que justifie pleinement, comme nous le verrons plus tard, sa manière d'être avec un grand nombre de substances organiques, j'ai fait disparaître l'anomalie que présente la densité de sa vapeur.

Toutes les fois qu'on fait agir du perchlorure de phosphore sur

Digitized by Google

une combinaison oxygénée, du chloroxyde prend naissance en même temps qu'il se forme un produit complémentaire, si ce n'est toutefois avec l'acide phosphorique anhydre qui se change entièrement en chloroxyde.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2\,PhO^5 + 3\,PhCl^5 = 5\,(PhCl^3O^2).$$

Avec l'acide sulfurique anhydre et l'acide sulfureux, on obtient

$$S^2O^6 + PhCl^5 = PhCl\,O^2 + \underbrace{S^2O^4Cl^2}_{\text{Ac. chlorosulfurique}},$$

$$S^2O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + \underbrace{S^2O^2Cl^2}_{\text{Chlorure de thionyle.}}.$$

Ce dernier composé (le *chlorure de thionyle*) distille à 82 degrés sans éprouver d'altération. Il décompose l'eau d'une manière subite en produisant des acides sulfurique et chlorhydrique. Il agit de même avec beaucoup d'énergie sur l'alcool en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide *éthylsulfureux*. Enfin il absorbe le gaz ammoniac en formant du sel ammoniac ainsi qu'une substance amidée, qui probablement est la *thionylamide*.

CHLORURE D'ARSENIC.

Le chlore forme avec l'arsenic un seul composé, qui correspond à l'acide arsénieux. Ce produit s'obtient soit en faisant agir directement le chlore sur l'arsenic, soit en distillant cette substance avec du sublimé corrosif. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, très-pesant, vénéneux, bouillant à la température de 132 degrés, dont la composition est exprimée par la formule

$$AsCl^3 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce composé correspond parfaitement, comme on le voit, au chlorure de phosphore

$$PhCl^3 = 4 \text{ vol. vap.}$$

CHAPITRE DIX-HUITIÈME.

BROME. — IODE. — FLUOR.

Préparation et propriétés du brome. — Acide bromique. — Acide bromhydrique; propriétés, préparation, analyse. = Extraction et propriétés de l'iode; applications. — Acide iodhydrique. = Fluor. — Acide fluorhydrique. — Gravure sur verre.

BROME. Éq. = 80 ou 1000.

§ 260. Ce corps, dont on doit la découverte à M. Balard, est un liquide d'un rouge noirâtre en masse, et d'un rouge hyacinthe sous de faibles épaisseurs. Son odeur forte et pénétrante est des plus désagréables. Sa saveur est brûlante. Placé sur la peau, il la jaunit et la cautérise. Il attaque énergiquement la plupart des matières organiques. C'est un corps qu'il ne faut manier qu'avec précaution; en effet, sa vapeur est irritante et attaque vivement les organes de la respiration.

La densité du brome liquide est sensiblement triple de celle de l'eau; elle est, en effet, de 2,97. Ce corps se congèle à — 20 degrés en une masse cristalline grisâtre d'apparence feuilletée. Il bout à 63 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,393. Un litre de cette vapeur pèse par conséquent $7^{gr},0055$. La tension de la vapeur de brome est considérable, même à froid; en effet, une goutte de ce liquide, versée dans un flacon, se volatilise très-rapidement et remplit toute sa capacité d'un gaz rutilant qui rappelle la couleur de l'acide hypoazotique. Une bougie placée dans cette vapeur s'y éteint au bout de peu d'instants, après avoir donné naissance aux divers phénomènes que nous avons signalés en traitant du chlore.

Peu soluble dans l'eau, le brome se dissout en assez forte proportion dans l'alcool et dans l'éther, mais dans ce dernier cas le brome ne se borne pas à se dissoudre dans le liquide, il l'attaque

graduellement et d'une manière profonde si le contact est longtemps prolongé. Quand le brome se trouve en présence de l'eau vers la température de o degré, il forme avec ce liquide un hydrate défini qui cristallise; ces cristaux persistent jusqu'à + 20 degrés.

Le brome décolore la teinture de tournesol, l'encre ordinaire et la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique à la manière du chlore. Il se comporte de même que ce corps avec les matières organiques, il n'y a de différence que dans l'énergie de l'action. Le poids de son équivalent, rapporté à l'hydrogène, est représenté par le nombre 80.

§ 261. Le brome se rencontre dans les eaux de la mer à l'état de bromure de sodium et de bromure de magnésium, mais il y existe en proportion tellement minime, qu'il serait impossible de pouvoir l'en extraire directement. Si l'on recueille, au contraire, les eaux des salines d'où s'est déposée la majeure partie du chlorure de sodium que l'eau de la mer tenait en dissolution, il est facile de constater dans ce liquide, qu'on désigne sous le nom d'*eaux mères des marais salants*, une assez forte proportion de bromures. Ce sont ces eaux mères que l'on traite dans les arts pour l'extraction du brome. A cet effet, on fait arriver dans ces eaux du chlore qui, par son affinité prépondérante pour les métaux, chasse le brome de ses combinaisons et le met à nu. Si l'on ajoute à la liqueur une certaine quantité d'éther, puis qu'on agite, l'éther enlèvera la totalité du brome à l'eau. Par le repos, il se formera deux couches : l'inférieure, presque incolore, ne renfermera que des traces de brome, tandis que la supérieure renfermera la presque totalité de ce corps en dissolution dans l'éther.

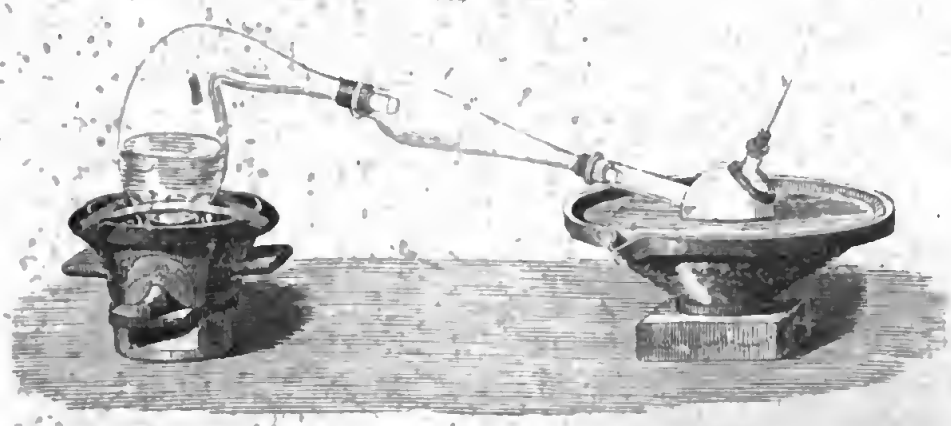
Si l'on agite l'éther saturé de brome avec une dissolution de potasse caustique, la couleur disparaît bientôt, et l'on obtient par l'évaporation un mélange de bromure de potassium et de bromate de potasse qui par la calcination dégage de l'oxygène et laisse pour résidu du bromure parfaitement pur. C'est de ce dernier composé qu'on extrait le brome.

Pour y parvenir, on suit un procédé calqué sur celui que nous avons décrit pour la préparation du chlore, c'est-à-dire qu'on introduit dans une cornue (*fig.* 98) un mélange de peroxyde de manganèse et de bromure de potassium pulvérisés, sur lequel on verse un léger excès d'acide sulfurique, étendu de la moitié de son

poids d'eau. La réaction peut se formuler de la manière suivante :

$$BrK + MnO^2 + 2SO^3, HO = SO^3, KO + SO^3, MnO + 2HO + Br.$$

Fig. 98



Les deux sulfates restent comme résidu dans la cornue; quant au brome, il distille sous forme de vapeurs qu'on peut recueillir en les dirigeant dans un récipient refroidi par de la glace pilée. Comme le brome, en se dégageant, entraîne nécessairement une certaine quantité de vapeur aqueuse, on l'en débarrassera facilement en le séparant avec une pipette et le distillant sur du chlorure de calcium fondu.

ACIDE BROMIQUE. Éq. = 120 ou 1500.

§ 262. Le brome forme avec l'oxygène une seule combinaison qui correspond par sa composition et ses propriétés à l'acide chlorique.

On la prépare en décomposant une dissolution de bromate de baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique. L'acide bromique mis en liberté peut être débarrassé par la filtration du sulfate de baryte qui se forme en même temps. Par l'évaporation dans le vide sec, on obtient une liqueur sirupeuse : c'est l'acide bromique hydraté.

L'acide bromique rougit d'abord la teinture de tournesol et la décolore ensuite à la manière de l'acide chlorique. La chaleur le décompose en brome et oxygène. Les hydracides le décomposent pareillement en mettant le brome en liberté. Du reste, ses propriétés sont entièrement calquées sur celles de l'acide chlorique.

Digitized by Google

La composition de l'acide bromique s'établit de même que celle de ce dernier, en décomposant le bromate de potasse par la chaleur; on trouve ainsi que l'acide bromique renferme:

Brome	66,67
Oxygène	33,33
	100,00

ce qui correspond à la formule

$$BrO^5.$$

ACIDE BROMHYDRIQUE. Éq. = 81 ou 1012,5.

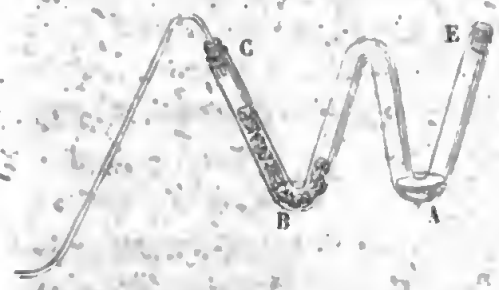
§ 263. Le brome forme avec l'hydrogène une combinaison définie qui correspond à l'acide chlorhydrique. L'union de ces deux corps peut bien se faire encore d'une manière directe sous l'influence de la chaleur ou de la lumière, mais elle est plus difficile à réaliser, et jamais elle n'est complète. En outre, l'acide bromhydrique une fois produit est loin de présenter la stabilité que possède l'acide chlorhydrique: aussi se détruit-il facilement sous l'influence de plusieurs substances oxygénées. C'est ainsi que, tandis que l'acide sulfurique concentré n'exerce à chaud aucune action sur l'acide chlorhydrique, il opère au contraire une décomposition partielle de l'acide bromhydrique; une portion de son oxygène s'emparant d'une quantité proportionnelle d'hydrogène, tandis qu'une quantité correspondante de brome se trouve mise en liberté. C'est pour cette raison qu'il serait impossible de préparer cette combinaison en suivant une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour la préparation de l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, en effet, le gaz se trouverait toujours souillé par une certaine quantité de vapeur de brome.

L'action du bromure de phosphore $PhBr^3$ sur l'eau va nous permettre d'obtenir facilement cette combinaison, en raison des affinités respectives des corps qui le constituent pour les éléments de ce liquide; le phosphore tend, en effet, à s'emparer de son oxygène pour former de l'acide phosphoreux, tandis que l'hydrogène se portera sur le brome pour produire de l'acide bromhydrique. La réaction peut se formuler de la manière suivante:

$$PhBr^3 + 3HO = PhO^3 + 3BrH.$$

Au lieu de préparer exprès le bromure de phosphore pour le faire réagir ensuite sur l'eau, il est préférable d'opérer de la manière suivante. On prend un tube ouvert aux deux bouts et recourbé à la lampe (*fig.* 99), de manière à présenter la forme d'un M renversé; dans la courbure B on introduit des lits alternatifs de phosphore en petits fragments et de verre concassé qu'on humecte préalablement; dans la partie A on introduit une certaine quantité de brome, après quoi l'on bouche l'extrémité E avec un bouchon plein et l'extrémité C avec un bouchon muni d'un tube propre à recueillir les gaz. L'expérience étant disposée de la sorte, on chauffe légèrement le brome de manière à le vaporiser; sa vapeur décompose alors l'eau sous l'influence du phosphore, l'acide phosphoreux reste dans le tube, tandis que l'acide bromhydrique se dégage à l'état de gaz, qu'on reçoit dans des flacons ou des éprouvettes sur la cuve à mercure.

Fig. 99.



§ 264. Ainsi préparé, l'acide bromhydrique est un gaz incolore, très-piquant, fumant à l'air. Sa densité est égale à 2,730; un litre de ce gaz pèse par conséquent 3gr,547. Il se liquéfie et se solidifie même par l'application d'un froid intense. L'eau le dissout en proportions considérables. L'oxygène le décompose lentement; le chlore le décompose d'une manière subite.

§ 265. L'analyse de l'acide bromhydrique s'exécute de la même manière que celle de l'acide chlorhydrique, au moyen de la cloche courbe et du globule de potassium. On trouve ainsi que

1 vol. ac. bromhyd. renferme $\frac{1}{2}$ vol. d'hydr. + $\frac{1}{2}$ vol. vap. de br.

L'acide bromhydrique contient en poids, sur 100 parties :

Brome	98,78
Hydrogène	1,22
	100,00

Digitized by Google

BROMURES DE PHOSPHORE.

Le phosphore forme avec le brome deux composés bien définis. Le premier, liquide, incolore et très-volatil, possède une composition exprimée par la formule

$$PhBr^3 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Le second, solide et cristallisable en beaux prismes, est représenté par la formule

$$PhBr^5.$$

La manière d'être de ce dernier avec la vapeur d'eau, l'acide sulfhydrique, ainsi qu'un grand nombre de composés oxygénés et sulfurés de nature organique, m'a conduit à représenter sa constitution de même que celle du perchlorure par la formule

$$PhBr^3, Br^2.$$

IODE. Éq. = 127 ou 1587,5.

§ 266. C'est à M. Courtois, salpêtrier de Paris, qu'on doit la découverte de cette substance qui intéresse à un haut degré le chimiste, le physicien et le médecin; mais c'est à M. Gay-Lussac qu'on doit l'étude de ses propriétés les plus importantes.

A l'état solide, l'iode se présente sous la forme de paillettes cristallines douées d'un éclat métallique dont la densité est de 4,948. On peut l'obtenir sous la forme d'octaèdres allongés d'un assez grand volume, en abandonnant au contact de l'air une dissolution concentrée d'acide iodhydrique; ce dernier se décompose sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, en produisant de l'eau qui s'ajoute à celle de la dissolution et de l'iode qui se dissout d'abord dans la liqueur à la faveur de l'acide iodhydrique en la colorant en brun intense; mais la décomposition continuant sans cesse, il arrive nécessairement une époque où cet e liqueur se trouvant sursaturée, l'iode se dépose graduellement sous la forme de cristaux réguliers. Il présente une odeur de chlore affaibli. De même que ce corps, il détruit les matières colorantes de nature organique. Il colore la peau en jaune, mais la tache n'est pas persistante.

Il fond à 107 degrés et se résout en un liquide brun foncé pres-

que noir; vers 175 à 180 degrés, il entre en ébullition et donne d'abondantes vapeurs d'un violet foncé, qui lui ont fait donner le nom par lequel on le désigne.

L'iode fournit des vapeurs non-seulement aux températures précédemment indiquées, mais encore à toute température, résultat qu'il est facile de constater en plaçant à quelques centimètres au-dessus d'une couche d'iode solide une lame d'argent ou de plaqué d'argent. Il est facile de reconnaître, en effet, au bout de quelques minutes, la formation d'une couche d'iodure d'une extrême minceur à la surface de la plaque. C'est en se servant de ces plaques recouvertes d'une couche d'iodure d'argent d'une épaisseur inappréciable, que Daguerre a pu pour la première fois reproduire des images de toute nature, en les plaçant au foyer d'une chambre obscure et leur faisant ensuite subir quelques manipulations que nous décrirons plus tard.

§ 267. M. Niepce de Saint-Victor a fait connaître, dans ces dernières années, une propriété bien remarquable des vapeurs d'iode, c'est de se porter sur les noirs d'une gravure ou d'une écriture, de préférence aux blancs. Cette propriété permet de reproduire des gravures ou des dessins en les exposant pendant quelques minutes à l'action des vapeurs d'iode, et les appliquant ensuite sur du papier collé à l'amidon, qu'on a pris soin d'humecter légèrement à l'avance; seulement ici la gravure ou le dessin se trouvent renversés et présentent une couleur d'un bleu violacé. Si l'on prolongeait trop l'action, les blancs eux-mêmes s'imprégneraient de la vapeur d'iode, mais l'expérience apprend qu'après un contact de quelques minutes l'iode s'est fixé seulement sur les parties noires. Des plumes de pie qui offrent un mélange de noir et de blanc fournissent des résultats semblables; il en est de même des différents assemblages qu'on peut faire avec des matières blanches et noires.

L'iode présente encore, à l'égard des dessins en relief, la propriété de se porter sur les parties saillantes de préférence aux creux, l'expérience est des plus concluantes avec un timbre sec.

§ 268. La densité de la vapeur d'iode a été trouvée par expérience de 8,716. Un litre de cette vapeur pèse par conséquent $11^{gr},322$.

L'eau pure dissout environ $\frac{1}{7000}$ de son poids d'iode; la dissolution possède une couleur d'un brun clair : quand elle est char-

Digitized by Google

gée d'iodure de potassium ou d'iodure de sodium, elle en dissout beaucoup plus; il en est de même encore quand elle renferme de l'acide iodhydrique.

L'iode est plus soluble dans l'alcool; la dissolution est d'un brun foncé. L'éther le dissout également en assez forte proportion. Il se dissout aussi très-bien dans les huiles grasses et volatiles, mais à la longue il les modifie.

L'iode se dissout encore facilement dans la benzine et le sulfure de carbone, auxquels il communique, lorsqu'il est en très-petite proportion, une belle couleur améthyste. C'est même à l'aide de ces liquides qu'on peut reconnaître des traces d'iode dans le brome.

Le chlore, le brome et l'iode, qui présentent de si frappantes analogies au point de vue chimique, peuvent se caractériser de la manière suivante. L'iode a moins d'affinité pour l'hydrogène que le brome et à fortiori que le chlore; mais à l'égard de l'oxygène, c'est précisément l'inverse qui se présente. L'iode réagit bien encore sur les substances organiques hydrogénées, mais avec plus de difficultés que le brome et le chlore. Une des réactions les plus curieuses qu'il présente, c'est de développer une coloration d'un bleu violacé très-intense dans son contact avec l'amidon, réaction simple et d'une facile exécution, qui peut être mise à profit pour découvrir les plus légères traces d'iode dans une dissolution. Ce procédé fut employé très-avantageusement pour reconnaître la présence de petites quantités d'iode existant à l'état d'iodure dans le sel marin qu'on livrait au commerce à une certaine époque.

§ 269. L'emploi de l'iode a pris une grande importance au point de vue de la thérapeutique, par suite de l'heureuse application qu'un habile médecin de Genève, M. Coindet, en a faite au traitement du goître. Néanmoins, comme l'iode est une substance vénéneuse, il s'ensuit qu'on ne doit l'administrer qu'à très-faibles doses, avec beaucoup de précautions et sous une surveillance éclairée. L'iode introduit en quantités même très-minimes dans l'économie, mais d'une manière continue, finit, en effet, par altérer les constitutions les plus vigoureuses. Cette substance est en outre employée, comme tout le monde le sait, à la préparation des plaques daguerriennes.

§ 270. L'iode ne se rencontre pas dans la nature à l'état libre. On le trouve à l'état d'iodure de potassium, de sodium et de ma-

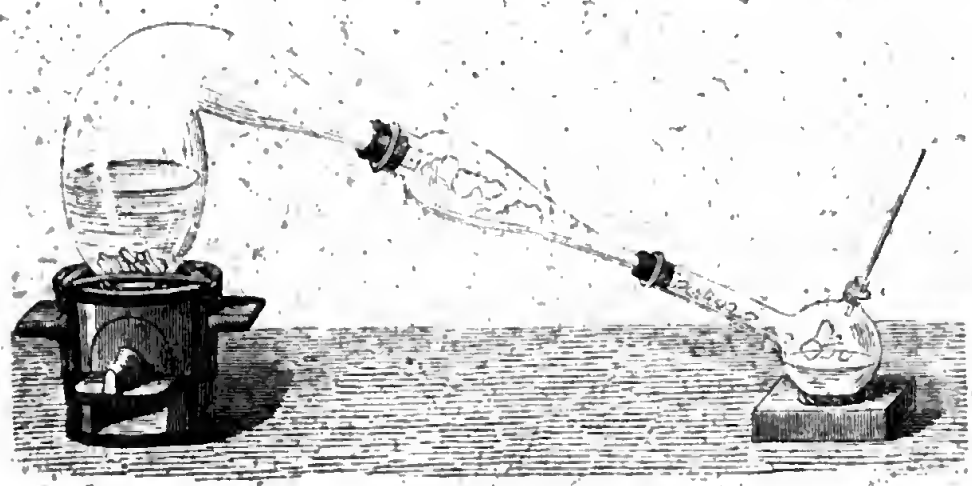
Digitized by Google

gnésium, soit dans les eaux de la mer, soit dans les fucus qui croissent dans ces eaux. On le trouve également dans les eaux d'un assez grand nombre de sources salées. On a signalé sa présence à l'état d'iodure d'argent dans certaines localités. Enfin, M. Chatin a signalé, dans ces dernières années, l'existence de l'iode, soit dans l'atmosphère, soit dans l'eau des sources, des fleuves et des rivières, ainsi que dans les plantes qui s'y développent.

§ 271. Si l'on calcine les fucus, les varechs qui croissent sur le bord de la mer, la matière organique se détruit complétement, laissant une cendre qui renferme des iodures métalliques. On en retire l'iode en faisant agir le chlore sur leur solution; de là résultent des chlorures qui restent dissous, tandis que l'iode se dépose sous la forme d'une poussière noirâtre. On recueille le dépôt, on le distille et l'on obtient finalement l'iode sous la forme de paillettes. Il faut agir avec beaucoup de précaution dans cette opération, et ne faire arriver le chlore que bulle à bulle; autrement, quand il aurait enlevé la totalité du métal, il s'emparerait de l'iode à son tour et l'on perdrait ainsi le fruit de l'opération.

On peut encore le préparer en chauffant un iodure alcalin avec de l'acide sulfurique concentré dans un appareil distillatoire (*fig.* 100). Il suffit de maintenir pendant quelque temps le mélange

Fig 100.



à la température de l'ébullition pour que tout l'iode se trouve entraîné. Cette substance vient alors se condenser, partie dans

l'allonge et partie dans le récipient qu'on adapte à la cornue, sous la forme de paillettes cristallines. Il semble au premier abord, d'après ce que nous avons dit au sujet de l'action réciproque du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique, qu'il devrait se former ici de l'acide iodhydrique et non de l'iode; mais l'acide iodhydrique étant décomposé par l'acide sulfurique concentré et chaud, il s'ensuit qu'il ne peut se produire que des traces de ce composé.

La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$IK + 2SO^3, HO = SO^3KO + SO^2 + 2HO + I.$$

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 272. L'iode forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons définies qui correspondent aux acides hypochlorique, chlorique et perchlorique. Nous n'entrerons pas dans l'étude de ces composés, nous nous contenterons de les formuler.

Acide hypoiodique.....	IO^4.
Acide iodique.....	IO^5.
Acide hyperiodique.....	IO^7.

On admet en outre l'existence d'une quatrième combinaison, l'acide iodeux,

$$IO^3$$

qu'on n'a fait qu'entrevoir, et dont on ignore complétement les propriétés.

ACIDE IODHYDRIQUE. Éq. = 128 ou 1600.

§ 273. C'est un gaz incolore; son odeur piquante et suffocante est analogue à celle de l'acide chlorhydrique. Comme ce gaz, il éteint les corps en combustion. Comme lui et pour les mêmes raisons, il répand à l'air d'épaisses fumées. La densité de ce gaz est de 4,443; un litre pèse par conséquent $5^{gr},771$. Un froid très-intense en opère la liquéfaction et même la solidification. A l'état solide, il est incolore, transparent, et présente l'aspect de la glace.

Une haute température le décompose et en sépare les deux éléments. Il se décompose même spontanément à la longue à la température ordinaire. L'oxygène le décompose facilement, même

à froid, en produisant de l'iode et de l'eau. L'air agit de la même manière; c'est en mettant à profit cette action de l'oxygène sur l'acide iodhydrique que nous avons pu nous procurer de l'iode nettement cristallisé.

Le chlore et le brome le décomposent d'une manière instantanée; il se produit des acides chlorhydrique ou bromhydrique et l'iode est mis à nu.

La plupart des métaux le décomposent. le mercure en opère même la décomposition à la température ordinaire : aussi ne saurait-on recueillir ce gaz sur la cuve à mercure dans des éprouvettes remplies de ce métal, comme on le fait pour l'acide chlorhydrique. Pour remplir des flacons ou des éprouvettes de gaz iodhydrique, on opère comme dans le cas du chlore, en mettant à profit sa grande densité.

Suivant M. H. Deville, une lame d'argent ou de plomb placée dans une dissolution concentrée d'acide iodhydrique se recouvre au bout d'un certain temps de cristaux, transparents et très-nets, d'iodure d'argent ou de plomb.

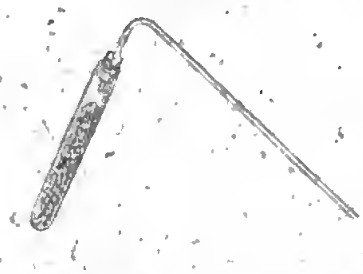
§ 274. Le gaz iodhydrique se dissout en proportions considérables dans l'eau, la dissolution saturée fume à l'air. Au lieu de faire arriver le gaz dans l'eau pour préparer cette dissolution, il est préférable d'opérer de la manière suivante. On met en suspension dans l'eau de l'iode réduit en poudre fine, puis on fait passer à travers la liqueur un courant d'acide sulfhydrique. L'iode, en vertu d'une affinité prépondérante pour l'hydrogène, chasse le soufre en produisant de l'acide iodhydrique qui se dissout à mesure qu'il se forme. On a soin d'agiter de temps à autre avec une baguette de verre, afin que l'iode et l'acide sulfhydrique soient constamment en contact. Lorsque la totalité de l'iode a disparu, on chauffe le liquide pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique et rassembler le soufre. En jetant enfin la liqueur sur un filtre, il s'en écoule un produit clair qui n'est autre que la dissolution exempte de toute matière étrangère. Si l'on chauffe cette dissolution, elle se concentre, et l'on obtient finalement une combinaison définie d'acide iodhydrique et d'eau très-stable, bouillant à la température de 128 degrés, dont la composition est représentée par la formule

$$IH + 11HO.$$

Cette dissolution aqueuse d'acide iodhydrique peut dissoudre une forte proportion d'iode ; si elle est très-concentrée, elle prend une quantité d'iode quadruple de celle qu'elle renferme; si elle est étendue, elle prend une quantité d'iode égale à celle qu'elle contient. Si donc on verse de l'eau dans la première dissolution, les $\frac{3}{4}$ de l'iode se précipiteront; aucun précipité ne se forme dans le second cas, quelque grande que soit la quantité d'eau ajoutée.

§ 275. L'acide iodhydrique s'obtient sous forme gazeuse au moyen d'une réaction calquée sur celle qui nous a fourni le gaz bromhydrique. A cet effet, on prend un petit tube fermé à l'une de ses extrémités (*fig.* 101), au fond duquel on place une couche d'iode, qu'on recouvre de fragments de verre préalablement mouillés d'un peu d'eau, puis on dispose par-dessus quelques morceaux de phosphore. On introduit ainsi successivement des couches alternatives d'iode et de phosphore qu'on sépare l'une de l'autre par des fragments de verre mouillé, jusqu'à ce que le tube soit entièrement plein. On adapte alors à son orifice un bouchon muni d'un tube recourbé qui s'engage dans une éprouvette ou dans un flacon rempli d'air sec.

Fig. 101.



En chauffant le tube au bain-marie, on amène bientôt l'iode et le phosphore en contact, mais ceux-ci se trouvant en présence de l'eau, cette dernière se décompose immédiatement, son oxygène se porte sur le phosphore pour former de l'acide phosphoreux, tandis que son hydrogène s'unit à l'iode pour donner de l'acide iodhydrique.

L'équation suivante rend parfaitement compte de cette réaction :

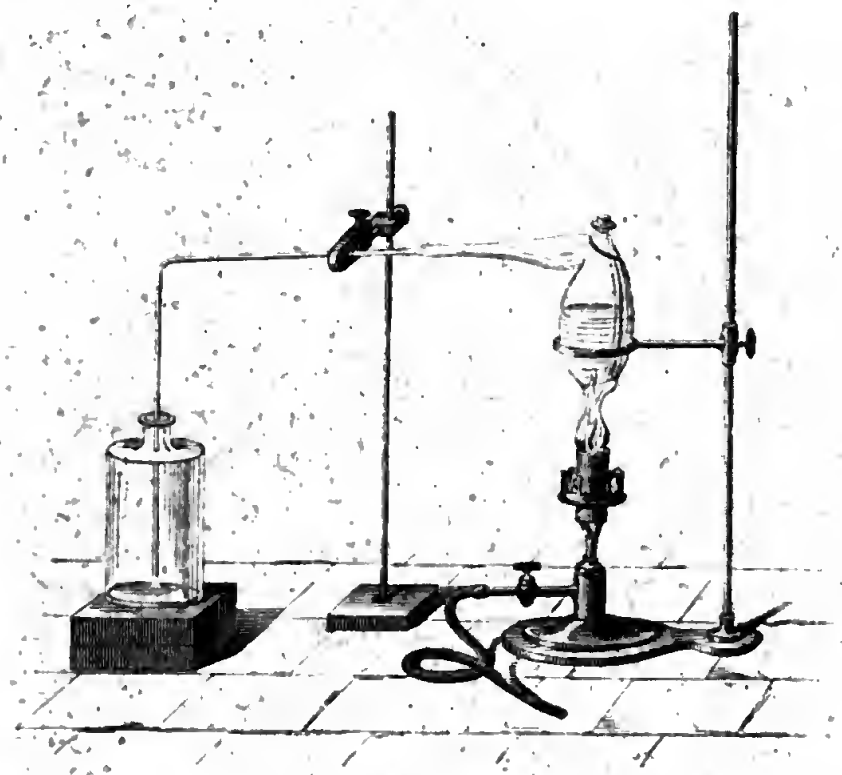
$$Ph + 3I + 3HO = PhO^3 + 3HI.$$

M. Deville conseille la méthode suivante comme fournissant d'excellents résultats et permettant de préparer sans dangers de grandes quantités de gaz iodhydrique. On introduit dans une cornue tubulée, bouchée à l'émeri, au col de laquelle on soude un tube recourbé de plus petit diamètre (*fig.* 102), de l'eau, puis du phosphore et de l'iode, par portions successives, dans le rapport de 1 : 12 en poids. Au début, il ne se dégage pas de gaz, l'eau

Google

qui accompagne les matières l'absorbant à mesure qu'il s'en forme; mais dès qu'elle en est saturée, tout l'iodure de phosphore qui

Fig 102



prend naissance ultérieurement se décompose en vertu de l'équation précédente, et l'on obtient de la sorte un courant régulier de gaz incolore et bien pur qu'on reçoit dans des flacons ou des tubes desséchés avec soin.

IODURE D'AZOTE.

§ 276. On désigne sous le nom d'*iodure d'azote* un composé solide très-détonant qu'on obtient en faisant réagir une dissolution aqueuse d'ammoniaque sur de l'iode réduit en poudre. Il suffit de triturer l'iode au milieu de la liqueur ammoniacale pendant quelques minutes pour que la réaction s'accomplisse complétement. On jette la poudre noire, qui en résulte, sur un filtre, puis on la lave avec soin avec de l'eau faiblement ammoniacale. Desséchée, cette matière détone avec violence par le moindre attouchement. D'après des analyses récentes de M. Bineau, ce composé renfermerait de

l'hydrogène et devrait être représenté par la formule

$$AzHI^2.$$

Ce qui en ferait de l'ammoniaque dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène se trouveraient remplacés par 2 équivalents d'iode.

M. Bunsen considère le composé précédent comme une combinaison du véritable iodure d'azote AzI^3 avec l'ammoniaque dans les rapports d'équivalent à équivalent et le formule par conséquent de la manière suivante :

$$AzI^3, AzH^3.$$

Il explique sa formation au moyen de l'équation

$$2AzH^3 + 6I = 3HI + AzI^3, AzH^3.$$

La formule du composé détonant, qui prend naissance dans l'action réciproque de l'iode et de l'ammoniaque est donc loin d'être établie définitivement, ce qu'on comprendra sans peine, lorsqu'on songe aux difficultés pratiques que présente l'analyse d'une pareille substance. Mais ce dont il est impossible de douter, c'est que ce composé renferme à la fois de l'azote, de l'iode et de l'hydrogène.

IODURES DE PHOSPHORE.

§ 277. L'iode forme avec le phosphore deux composés définis, solides et cristallisables, qu'on obtient par la combinaison directe. Il ne faudrait pas faire agir les deux substances l'une sur l'autre à l'état solide, car dans ce cas la réaction est vive; il se dégage de la chaleur, et l'on courrait risque de se blesser. Il est préférable, pour donner naissance à ces produits, de dissoudre successivement les deux corps qui les constituent dans le sulfure de carbone, et de soumettre le liquide au refroidissement. Si l'iode n'est point en excès, on obtient des cristaux prismatiques volumineux, de couleur rouge-orangée, dont la composition est exprimée par la formule

$$PhI^2.$$

Si l'on fait usage d'un excès d'iode, on obtient des cristaux irréguliers d'un rouge foncé, présentant l'aspect de lames hexagones. Ces derniers ont pour formule

$$PhI^3.$$

Digitized by Google

Quel que soit l'excès d'iode qu'on fasse intervenir, on n'a pu parvenir à produire le composé correspondant au perchlorure et au perbromure.

FLUOR. Éq. = 19 ou 237,5.

§ 278. Sous ce nom, les chimistes désignent un corps simple dont l'existence est hypothétique et que l'on considère comme le radical des fluorures. Les affinités chimiques de ce corps pour tous les autres sont tellement énergiques, qu'il attaque tous ceux dont on peut se servir pour fabriquer des vases propres à le recueillir. Ainsi, le verre, la porcelaine, l'argent, le platine, ne résistent point à son action; une seule substance, le fluorure de calcium, pourrait servir à le recevoir, mais cette substance n'est point commune et présente de grandes difficultés pour être taillée. Bien qu'on n'ait pu l'isoler jusqu'à présent que d'une manière très-éphémère, et que son existence à l'état libre soit encore contestée, néanmoins ses combinaisons présentent une analogie tellement frappante avec celles du chlore, qu'on ne saurait regarder comme douteuse l'existence d'un corps simple susceptible de former avec l'hydrogene un corps qui présente une grande ressemblance avec l'acide chlorhydrique, et que, pour cette raison, on désigne sous le nom d'*acide fluorhydrique*.

ACIDE FLUORHYDRIQUE. Éq. = 20 ou 250,0.

§ 279. Ce composé se prépare à l'aide d'une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour la préparation de l'acide chlorhydrique; seulement, au lieu de se servir du fluorure de sodium, on emploie le fluorure de calcium, substance abondamment répandue dans la nature et connue des minéralogistes sous le nom de *spath fluor*. Ce dernier, traité par un excès d'acide sulfurique concentré, laisse dégager en effet l'acide fluorhydrique. La réaction se représente par l'équation suivante :

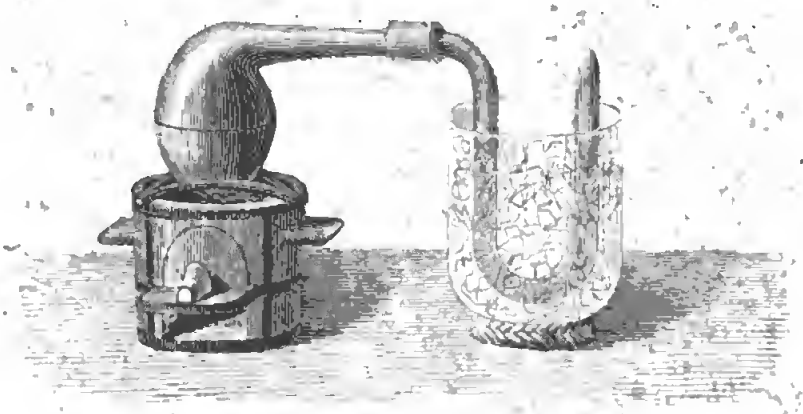
$$CaFl + SO^3, HO = SO^3, CaO + FlH.$$

Cette décomposition ne saurait s'effectuer dans des vases de verre, ceux-ci se trouvant promptement attaqués par l'acide fluorhydrique. On est donc obligé d'avoir recours à des vases métal-

Google

liques; mais le fer et le cuivre ne pourraient être employés, en raison de l'action énergique que l'acide exerce sur eux : le platine conviendrait très-bien, mais le prix de ce métal est trop élevé. On se sert ordinairement d'une cornue de plomb (*fig.* 103) qui se

Fig. 103.



compose de deux parties : l'une, qui présente la forme d'une capsule, fait fonction de chaudière; c'est dans cette partie qu'on introduit le mélange d'acide et de fluorure, on place par-dessus une pièce qui sert de dôme ou de chapiteau, qu'on a soin de luter sur la première avec beaucoup de précaution. Le col de cette cornue vient s'emboîter dans un tube recourbé, pareillement en plomb, qu'on refroidit au moyen d'un mélange de glace et de sel, c'est dans ce récipient que l'acide vient se condenser. Pour éviter que la cornue ne fonde, dans le cas où elle se trouverait chauffée trop fortement en quelque point, on se sert, comme intermédiaire, d'un bain de sable, ce qui détruit d'une manière complète cet inconvénient.

§ 280. L'acide recueilli de la sorte est liquide, incolore et répand à l'air d'épaisses fumées. Son odeur est vive et piquante, il rougit fortement la teinture de tournesol. Il entre en ébullition vers la température de 25 degrés. Sa densité est de 1.06. Il produit, en se combinant à l'eau, un dégagement de chaleur considérable : aussi, quand on en laisse tomber quelques gouttes dans ce liquide, entend-on un sifflement pareil à celui que produirait l'immersion d'un fer rouge. Ce produit liquide n'est pas le véritable acide fluorhydrique, c'est un hydrate très-stable.

Digitized by Google

En effet, lorsque, suivant M. Louyet, on distille ce liquide sur de l'acide phosphorique anhydre, il se dégage un gaz incolore répandant à l'air d'épaisses fumées, à la manière des hydracides formés par le chlore, le brome et l'iode. Ce gaz, qui serait alors le véritable acide anhydre n'exercerait, assure M. Louyet, aucune action sur le verre.

Suivant M. Bineau, lorsqu'on soumet à la distillation de l'acide fluorhydrique étendu d'eau, on obtient un composé défini renfermant 35,37 pour 100 d'acide fluorhydrique réel, ce qui correspondrait à la formule

$$FlH + 4HO.$$

Cet hydrate, dont la densité est de 1,15, bout à 120 degrés.

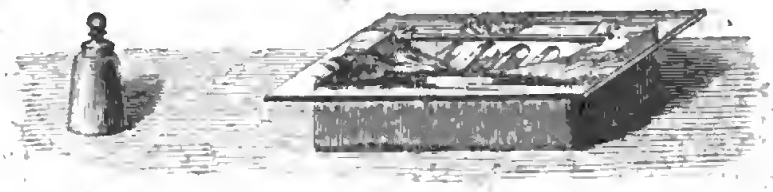
Cet acide est très caustique et d'un maniement très-dangereux. Une seule goutte, lorsqu'il est très-concentré, produit une brûlure fort douloureuse et longue à guérir. Cette brûlure entraîne toujours une fièvre intense, et la mort en serait la conséquence nécessaire si elle présentait une surface un peu grande. Quand il est étendu d'eau, les blessures qu'il produit sont moins dangereuses, mais il n'en faut pas moins prendre de grandes précautions lorsqu'on le manie.

Dans le commerce, on le conserve dans des bouteilles de plomb, mais celles-ci sont assez promptement corrodées; il serait préférable de faire usage de vases de platine.

§ 281. On se sert de l'acide fluorhydrique pour la gravure sur verre. On peut employer deux méthodes pour faire cette opération, soit en se servant d'acide étendu d'eau, soit en faisant agir sa vapeur. Si l'on veut, par exemple, graduer un tube de verre, on commence par le recouvrir, dans toute sa longueur, d'un vernis tel que celui qu'emploient les graveurs sur acier, puis, à l'aide d'une pointe de ce métal, on trace les divisions sur le vernis, de manière à mettre le verre à nu dans les parties que l'on veut attaquer, et l'on verse une goutte d'acide étendu. On opérerait d'une manière analogue si l'on voulait faire une gravure sur une plaque de verre (*fig.* 104); mais ce procédé présente un inconvénient en ce que l'acide creuse, pour ainsi dire, de petits cylindres dans le verre en chaque endroit où le vernis a été enlevé, ce qui rend le mode de division moins net : aussi préfère-t-on exposer le tube

dans une atmosphère de gaz acide fluorhydrique. Celui-ci attaque moins vivement le verre, et les divisions sont aussi visibles, parce

Fig. 104.



qu'il rend la surface du verre rugueuse ; il ne fait, pour ainsi dire, que le dépolir.

§ 282. Cet acide ne peut être analysé directement ; on peut cependant établir facilement sa composition en partant du fluorure de calcium. En effet, en traitant un poids déterminé de cette matière par l'acide sulfurique concentré, de l'acide fluorhydrique se dégage, et l'on obtient pour résidu du sulfate de chaux. La composition de ce sel étant connue, les tables d'équivalents permettent d'en déduire la quantité de calcium qu'il renferme et qui se trouvait nécessairement contenue dans le poids du fluorure analysé. Par différence, on en conclura le poids du fluor. Connaissant le poids du calcium que contient le sulfate de chaux, on connaît nécessairement le poids de l'oxygène qui s'y est combiné, et, par suite, le poids correspondant de l'hydrogène qui s'est uni au fluor.

On trouve ainsi que l'acide fluorhydrique renferme, sur 100 parties :

Fluor	94,93
Hydrogène	5,07
	100,00

Digitized by Google

CHAPITRE DIX-NEUVIÈME.

BORE. — SILICIUM.

Préparation du bore. — Acide borique. — Extraction de l'acide borique naturel; préparation au moyen du borax. — Fluorure de bore. — Acide fluoborique. — Chlorure de bore. — Sulfure de bore. — Silicium. — Acide silicique. — Divers hydrates formés par l'acide silicique. — Sesquioxyde de silicium. — Fluorure de silicium. — Acide hydrofluosilicique. — Chlorures de silicium. — Bromures de silicium. — Iodure de silicium. — Sulfure de silicium.

BORE. Éq. = 10,89.

§ 283. Ce corps, qui n'existe qu'à l'état de combinaison dans la nature, fut isolé par MM. Gay-Lussac et Thenard en faisant réagir le potassium sur l'acide borique. Ils obtinrent par cette méthode une poudre brune amorphe que Berzelius se procura plus tard en plus forte proportion en utilisant l'action réductrice des métaux alcalins sur le fluoborate de potasse. Dans ces derniers temps l'étude de ce corps a été reprise par MM. Wöhler et H. Sainte-Claire Deville, qui ont mis dans leur jour le plus complet les analogies manifestes qui relient d'une façon évidente cette substance, ainsi que le silicium, au carbone. De même que ce dernier, le bore peut exister sous trois états polymorphiques bien distincts; c'est ainsi qu'on peut l'obtenir :

1°. Amorphe,
2°. Graphitoïde,
3°. Cristallisé.

1°. *Préparation du bore amorphe.* — On prend à cet effet 10 parties d'acide borique fondu et grossièrement concassé qu'on mêle avec 6 parties de sodium en fragments; on projette le tout dans un creuset de fonte chauffé au rouge; on recouvre aussitôt la masse avec 4 à 5 parties de sel marin, puis on ferme le creuset

avec un couvercle en fonte ; on agite enfin de temps en temps avec une tige de fer. Il est très-important d'éviter d'introduire dans le mélange la moindre trace de matière siliceuse, le silicium qui se formerait infailliblement ne pouvant être ultérieurement séparé du bore.

Quand la réaction est terminée, on coule le produit dans de l'eau fortement acidulée par de l'acide chlorhydrique, et contenue dans un vase profond, puis on le lave à l'eau pure. On dessèche enfin le bore en l'abandonnant sur des briques à la température ordinaire. En chauffant, même très-légèrement, une partie du bore pourrait s'enflammer et se transformer en une variété plus stable, dont la couleur et l'aspect sont les mêmes que ceux du bore ordinaire et qu'on ne connaît encore que très-imparfaitement.

Ainsi préparé, le bore est une poudre verdâtre complétement amorphe.

2°. *Préparation du bore graphitoïde.* — 1°. En faisant passer un mélange de chlorure de bore et d'oxyde de carbone sur de l'aluminium placé dans une nacelle et chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine, on obtient un borure d'aluminium qui traité par l'acide chlorhydrique laisse déposer du bore graphitoïde.

2°. Avec le fluoborate de potasse :

On chauffe dans une cornue de porcelaine portée au rouge vif et maintenue pendant une demi-heure à la température de fusion de l'argent :

8 parties de fluoborate de potasse ;
7 parties de chlorure de sodium ;
9 parties de chlorure de potassium ;
5 parties d'aluminium.

On traite la masse refroidie par les acides fluorhydrique et chlorhydrique : le résidu est du bore graphitoïde.

Le bore en se dissolvant dans l'aluminium à la manière du carbone dans la fonte a pris cette forme lamelleuse sous laquelle il se sépare au moyen du traitement par l'acide. L'aluminium est le *seul* dissolvant du bore.

Le bore graphitoïde est semi-métallique et présente une certaine ressemblance avec le sesquioxyde de fer cristallisé artificiellement : il possède un reflet cuivré, très-sensible dans certains cas, qui provient de la décomposition de la lumière à sa surface. Il est com-

plétement opaque et se présente sous la forme du prisme hexagonal. Chauffé au rouge au contact de l'air, il ne s'enflamme pas et ne semble subir aucune altération. Les acides et les alcalis ne l'attaquent pas. Cependant l'acide nitrique semble le transformer à la longue en acide borique.

3°. *Préparation du bore cristallisé ou diamant de bore.* — On met dans un creuset de charbon de cornue 80 grammes d'aluminium en gros morceaux, et 100 grammes d'acide borique fondu en fragments. On chauffe le creuset dans un creuset de plombagine brasqué, puis on maintient pendant cinq heures la temperature à la chaleur de fusion du métal.

Le creuset étant ramené à la température ordinaire, on le casse; on trouve alors dans la couche caverneuse inférieure l'aluminium imprégné de cristaux de bore dans toute son épaisseur. On traite enfin l'aluminium par une lessive de soude bouillante, puis par l'acide chlorhydrique pour enlever le fer, et finalement par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique afin d'enlever le reste de soude et le silicium. Il reste des plaques d'alumine mélangées au bore, on les sépare, soit mécaniquement, soit en fondant avec de l'acide phosphorique et reprenant par l'acide chlorhydrique.

Le bore cristallisé, chauffé à la température de fusion de l'iridium, ne donne aucune trace d'altération.

Il s'oxyde seulement à la température de combustion du diamant.

Il s'enflamme au rouge dans le chlore gazeux et se transforme en chlorure de bore gazeux.

Les acides, quels qu'ils soient, sont sans action sur le bore; l'eau régale, à la longue, semble cependant le dissoudre un peu.

Le *bisulfate de potasse* le transforme en acide borique en dégageant de l'acide sulfureux.

La soude monohydratée le dissout au rouge franc. Le nitre est sans action sur lui. Sa densité est représentée par le nombre 2,68.

Les diamants les plus durs peuvent être rayés par le bore.

Transparent, ce corps possède un éclat et une réfringence qui ne sont comparables qu'à ceux du diamant.

Il présente les couleurs les plus diverses, depuis le rouge grenat jusqu'au jaune de miel presque incolore.

Le bore absorbe avidement l'azote de l'air et forme un azoture blanc amorphe qui dégage de grandes quantités d'ammoniaque sous l'influence de la potasse caustique.

ACIDE BORIQUE. Éq. = 34,89 ou 436,12.

§ 284. Le bore ne forme avec l'oxygène qu'une seule combinaison, c'est l'acide borique. On peut l'obtenir par l'union directe des deux corps qui le constituent; mais ce n'est jamais ce procédé qu'on emploie.

Pendant longtemps on a retiré cet acide du borax, composé qu'on rencontre en grande abondance dans quelques localités, notamment dans certains lacs de l'Inde, et qui n'est autre qu'un borate de soude. A cet effet, on dissout le sel jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, et l'on verse dans la dissolution de l'acide chlorhydrique, qui forme en réagissant sur la soude du chlorure de sodium et de l'eau; par le refroidissement de la liqueur, l'acide, peu soluble à la température ordinaire, se dépose en grande partie sous la forme de larges lames cristallines. On lave ce produit à l'eau froide, on le dessèche, puis on le fond pour chasser les dernières traces de l'acide qui a servi à opérer sa précipitation et que des lavages seuls ne sauraient entraîner. On le reprend enfin par de l'eau bouillante, de laquelle il se sépare sous forme de lamelles ou de petits prismes par le refroidissement.

§ 285. L'acide borique se rencontre en grande abondance à l'état de liberté dans la nature. C'est de l'acide borique naturel ou brut qu'on extrait aujourd'hui tout l'acide borique qu'on consomme dans les laboratoires ou dans les arts; on n'a plus recours au borax.

Dans certaines parties de la Toscane, il s'échappe des fissures du sol des jets de vapeur entraînant de l'acide borique, des acides sulfhydrique et chlorhydrique, du soufre, du sel ammoniac et d'autres matières. La vapeur d'eau, se condensant en partie à la surface du sol, forme de petits lacs boueux auxquels on donne le nom de *lagonis*. On construit autour de ces centres d'irruption des bassins en maçonnerie glaisés intérieurement (*fig.* 105, *Pl. III*) et dans lesquels on amène l'eau de quelques sources environnantes. On obtient ainsi des dissolutions plus ou moins chargées d'acide borique.

Digitized by Google

On évapore ces dissolutions en mettant à profit la chaleur qui résulte de la condensation des jets de vapeur auxquels on donne le nom de *suffioni*. On amène successivement l'eau d'un premier bassin C, à l'aide d'une rigole *b*, dans un bassin semblable C′ où il séjourne vingt-quatre heures comme dans celui-ci, puis de ce second à l'aide d'une rigole *b′* dans un troisième C″, et de là finalement par le même moyen dans un quatrième C‴. Au sortir du dernier bassin, la dissolution est amenée dans des réservoirs D et D′ où on la laisse reposer pendant vingt-quatre heures, afin de permettre à la majeure partie des substances terreuses de se déposer. On décante le liquide surnageant dans une série de chaudières de plomb E, E′, E″, E‴, etc., au-dessous desquelles on fait arriver la vapeur d'un suffioni pour achever l'évaporation.

On obtient ainsi de l'acide borique brut qu'on place dans des paniers en osier où il s'égoutte, et qu'on porte ensuite dans des séchoirs chauffés comme les chaudières à l'aide de la vapeur d'un suffioni. Dans les laboratoires ou dans les arts, on purifie l'acide borique par de nouvelles cristallisations.

Dans les diverses usines de la Toscane, qui sont au nombre de neuf, on ne produit pas, chaque année, moins de 750,000 kilogrammes d'acide borique cristallisé.

§ 286. L'acide borique pur est incolore. Il cristallise en prismes qui retiennent 3 équivalents d'eau et qui ont pour formule

$$Bo\,O^3 + 3\,HO.$$

Ces cristaux, chauffés un peu au-dessus de 100 degrés, perdent les deux tiers de l'eau qu'ils renferment et donnent le composé

$$Bo\,O^3,\ HO.$$

Ils abandonnent le reste à une température rouge.

L'acide borique fond au rouge-cerise et présente l'aspect d'un liquide visqueux et transparent, analogue au verre fondu, qu'on peut, comme ce dernier, étirer en fils très-fins. L'acide borique vitrifié, exposé à l'air, absorbe de l'eau et devient opaque.

Quoique fixe à une température très-élevée, l'acide borique peut facilement se volatiliser dans un courant de vapeur. Tel est le résultat qu'on observe lorsqu'on distille dans une cornue de verre une dissolution aqueuse ou alcoolique d'acide borique. Cette pro-

priété de l'acide borique explique la présence de ce corps en quantités notables dans les suffionis de la Toscane.

§ 287. L'acide borique forme, en s'unissant à quelques oxydes, des verres diversement colorés. L'oxyde de cuivre produit une coloration d'un bleu verdâtre, l'oxyde de cobalt une coloration bleue-violacée, le sesquioxyde de chrome une coloration d'un vert foncé. Des traces d'oxyde de manganèse donnent un verre de couleur améthyste. Ces colorations servent à caractériser ces différents oxydes.

En se fondant, d'une part, sur la propriété que possède l'acide borique de dissoudre par voie sèche tous les oxydes métalliques et de l'autre sur la volatilité de cet acide à une température très-élevée, M. Ebelmen a imaginé un mode de cristallisation fort ingénieux. Si l'on dissout de l'alumine dans un excès d'acide borique fondu et qu'on abandonne ce mélange à la haute température d'un four à porcelaine pendant toute la durée d'une cuisson, l'acide borique se volatilisera graduellement laissant pour résidu l'alumine à l'état de cristaux identiques au *corindon* de la nature. Si l'on remplace l'alumine pure par un mélange d'alumine et de magnésie, dans les proportions qui constituent le *spinelle*, on obtient des octaèdres réguliers qui présentent la composition

$$MgO, Al^2O^3$$

et qui sont identiques avec ce minéral par toutes leurs propriétés physiques et chimiques. Cette méthode fort simple permet d'obtenir artificiellement plusieurs produits identiques à certains minéraux.

§ 288. L'acide borique est un peu soluble dans l'alcool. Cette dissolution brûle avec une flamme verte caractéristique qui permet de reconnaître de petites quantités de cet acide. Il se dissout pareillement dans l'esprit de bois et communique alors à la flamme une teinte verte plus prononcée, ce qui tient à ce que cette dernière est, par elle-même, moins colorée que celle de l'alcool.

Les corps non métalliques n'exercent aucune action décomposante sur l'acide borique, même à la température la plus élevée, à moins qu'on ne fasse intervenir une affinité double. C'est ainsi que le chlore et le charbon, qui pris isolément sont sans action sur cet acide, l'attaquent énergiquement lorsqu'ils agissent simultané-

Digitized by Google

ment. Que l'on fasse passer, par exemple, un courant de chlore sec sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé au rouge, le charbon s'unit à l'oxygène pour former de l'oxyde de carbone, tandis que le chlore se porte sur le bore et forme un composé volatil, le chlorure de bore.

§ 289. Le potassium et le sodium décomposent l'acide borique au rouge naissant, ces métaux s'emparent de l'oxygène et mettent le bore en liberté. C'est sur cette réaction qu'est fondée la préparation du bore.

100 parties d'eau dissolvent 2 parties d'acide cristallisé à 10°.
100 parties d'eau dissolvent 8 parties d'acide cristallisé à 100°.

Une dissolution d'acide borique, saturée à la température de l'ébullition, laisse donc déposer les $\frac{3}{4}$ de ce produit lorsqu'elle est parvenue à la température ordinaire.

Cette dissolution possède une saveur acide peu sensible; elle colore la teinture de tournesol en rouge vineux à la manière des acides faibles. A la température ordinaire, l'acide borique est chassé de ses combinaisons par presque tous les acides; au rouge, au contraire, il déplace les acides les plus énergiques, ce qui tient à sa grande fixité.

§ 290. La composition de l'acide borique peut s'obtenir en brûlant dans l'oxygène ou dans l'air un poids connu de bore. En retranchant du poids de l'acide borique formé le poids du bore employé, on déduit celui de l'oxygène. On trouve ainsi que cet acide renferme, sur 100 parties :

Bore	31,2
Oxygène	68,8
	100,0

Cette composition est exprimée par la formule

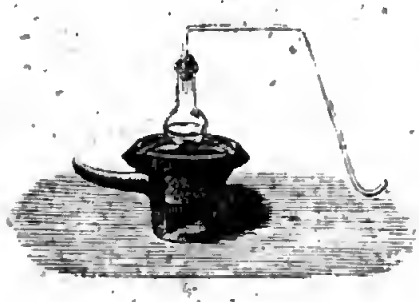
$$BoO^3.$$

FLUORURE DE BORE. Éq. = 67,89 ou 848,70.

§ 291. Le bore forme avec le fluor une combinaison gazeuse qu'on obtient soit en chauffant au rouge, dans une petite cornue de porcelaine ou dans un canon de fusil, un mélange de 2 parties

de spath fluor (fluorure de calcium) et de 1 partie d'acide borique fondu, soit, ce qui vaut mieux encore, en chauffant dans un petit ballon de verre un mélange de spath fluor et d'acide borique (*fig.* 106) avec un excès d'acide sulfurique concentré. On emploie à cet effet 1 partie d'acide borique fondu, 2 parties de fluorure de calcium et 12 parties d'acide sulfurique au maximum de concentration.

Fig. 106.



Ces deux réactions peuvent s'expliquer au moyen des deux équations suivantes :

$$BoO^3 + 3(CaFl) = 3\,CaO + BoFl^3,$$
$$BoO^3 + 3(CaFl) + 3(SO^3, HO) = 3(SO^3, CaO) + 3\,HO + BoFl^3.$$

§ 292. Ce composé, dont on doit la découverte à MM. Gay-Lussac et Thenard, est un gaz incolore, d'une odeur suffocante, et doué d'une saveur fortement acide. Il n'exerce aucune action sur le verre. Sa densité est de 2,312.

C'est le gaz le plus avide d'eau que l'on connaisse ; ce liquide en dissout, en effet, au moins sept cents fois son volume. Une éprouvette remplie de ce gaz se brise le plus souvent lorsqu'on la porte sur la cuve pneumatique. C'est en raison de cette grande affinité pour l'eau qu'il répand à l'air d'épaisses fumées. Cette propriété du fluorure de bore permet de reconnaître des traces d'humidité dans un gaz. L'expérience suivante met dans tout son jour l'énorme affinité du fluorure de bore pour l'eau. Que l'on introduise, en effet, dans une éprouvette remplie de ce gaz une bande de papier bien sec, celui-ci se trouve charbonné par suite de la formation d'une certaine quantité d'eau qui se produit aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène qui entrent dans sa constitution.

§ 293. Le fluorure de bore mis en présence de l'eau forme une combinaison définie qu'on désigne sous le nom d'acide *fluoborique*. On la prépare en faisant arriver du fluorure de bore dans l'eau, jusqu'à saturation complète ; on obtient, de cette façon, une sorte d'acide double représenté par la formule

$$BoO^3, 3FlH.$$

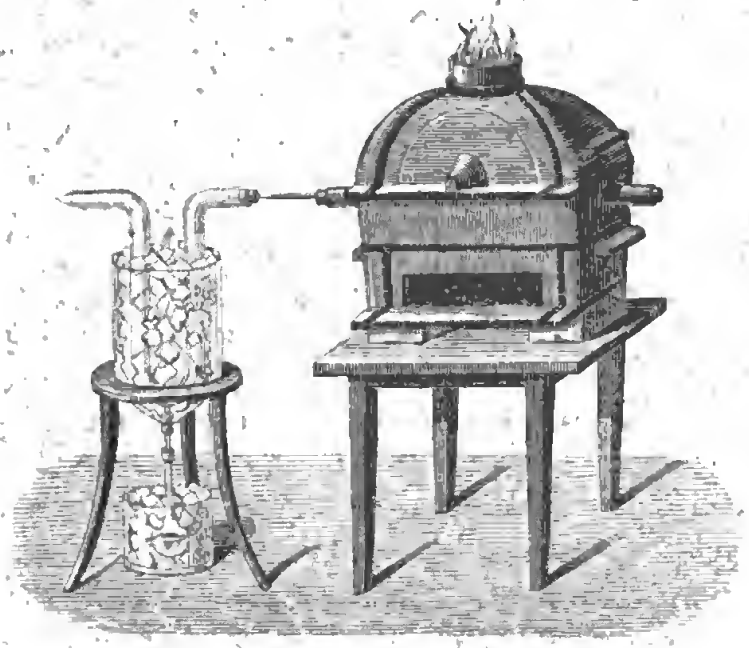
Cet acide, dont la densité est de 1,58, est sirupeux comme l'acide sulfurique, et, comme lui, susceptible de noircir les corps de nature organique en mettant à nu des substances charbonneuses.

CHLORURE DE BORE. Éq. = 117,4 ou 1467,50.

§ 294. Le bore s'enflamme quelquefois dans le chlore à la température ordinaire, mais le plus souvent il faut le chauffer pour que la réaction se détermine.

On parvient aisément à préparer ce produit en introduisant du bore amorphe et parfaitement sec dans un tube de porcelaine disposé dans un fourneau à réverbère, et faisant arriver sur ce corps un courant de chlore sec. L'appareil est mis en communication à l'aide d'un tube en caoutchouc avec un tube en U (*fig.* 107) qu'en-

Fig. 107.



toure un mélange réfrigérant, la branche inférieure communiquant avec un petit matras d'essai dans lequel doit se rendre le produit.

Le chlore est absorbé par le bore, qui s'y combine avec dégagement de chaleur et de lumière en formant un produit nettement défini.

C'est un liquide incolore et très-mobile, très-réfringent, bouil-

lant à 17 degrés sous la pression de $0^m,760$, et dont la densité à cette température est de 1,35. Il est tellement dilatable, que 1 à 2 degrés de différence dans la température changent son volume apparent d'une maniere très-notable dans un tube à densité de liquide où une variation de 10 à 12 degrés affecte à peine le niveau de l'eau près du point de repère.

Sa composition est exprimée par la formule

$$BoCl^3 = 4 \text{ vol. vap.}$$

L'affinité du bore pour le chlore est telle, que les chlorures de mercure, de plomb et d'argent sont réduits par ce corps à une température élevée avec production de chlorure de bore.

BROMURE DE BORE. Éq. = 250,89 ou 3136,12.

§ 295. Ce composé se prépare de la même manière et avec les mêmes appareils que le chlorure. C'est un liquide mobile, incolore lorsqu'il a été distillé plusieurs fois sur du mercure. Sa densité est de 2,69. Il bout à 90°,5.

SULFURE DE BORE. Éq. = 58,89.

§ 296. Ce composé s'obtient, soit en chauffant au rouge vif le bore dans de la vapeur de soufre, soit en soumettant l'acide borique à la double influence du soufre et du charbon à une température élevée. Le meilleur procédé dont on puisse faire usage pour la préparation de ce corps consiste à faire passer des vapeurs de sulfure de carbone sur un mélange intime d'acide borique et de noir de fumée chauffé au rouge vif.

Ainsi préparé, le sulfure de bore est solide, d'un blanc légèrement jaunâtre, souvent amorphe, quelquefois cristallisé sous la forme de petites houppes qui présentent peu d'éclat.

Son odeur piquante et sulfureuse à la fois rappelle celle du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène gazeux; elle affecte vivement les yeux.

Le sulfure de bore décompose énergiquement l'eau; de l'acide sulfhydrique se dégage, en même temps qu'il se dépose de l'acide borique accompagné d'une petite quantité de soufre.

Digitized by Google

La composition du sulfure de bore est exprimée par la formule

$$BoS^3.$$

Il correspond, comme on voit, à l'acide borique.

SILICIUM. Éq. = 21 ou 262,5.

§ 297. C'est l'un des corps les plus abondamment répandus dans la nature, mais jamais on ne le rencontre à l'état isolé. Combiné avec l'oxygène, il forme l'acide silicique qui, libre ou uni aux bases, constitue l'une des substances les plus communes que nous présente la croûte solide du globe.

L'acide silicique est bien, comme l'acide borique, décomposé par le potassium ou le sodium, mais la décomposition est beaucoup plus difficile, et l'on n'obtient qu'avec peine du silicium pur. On peut au contraire se procurer facilement ce corps en calcinant un mélange de potassium et de fluorure double de potassium et de silicium. Le fluorure double est décomposé, le silicium est mis en liberté, et l'on obtient pour résidu du fluorure de potassium. En reprenant ce résidu par l'eau, le fluorure alcalin se dissout, et le silicium se dépose sous la forme d'une poudre fine. On le recueille sur un filtre, on le lave, puis on le dessèche.

Ainsi préparé, c'est une poudre d'un brun noisette sombre, sans éclat métallique. Il est infusible et fixe comme le bore, et, de même que ce dernier, insoluble dans tous les véhicules connus. Sous cette forme il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Chauffé fortement dans l'oxygène, il s'unit à ce gaz, mais la combinaison n'est jamais complète, l'acide silicique formé recouvrant une partie du silicium et s'opposant à l'action ultérieure de l'oxygène. A une température élevée, le silicium décompose l'hydrate de potasse et s'empare de l'oxygène de l'eau ; de l'hydrogène se dégage, et l'on obtient du silicate de potasse. Lorsqu'on chauffe un mélange d'azotate de potasse et de silicium pulvérulent, une action très-vive se manifeste, et l'on obtient encore comme précédemment du silicate de potasse.

§ 298. Si l'on traite du siliciure d'aluminium par de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, il se dégage de l'hydrogène infect,

et l'on obtient un dépôt formé de lames brillantes, d'apparence métallique, entièrement semblables à de la limaille de platine, différant essentiellement par leurs propriétés extérieures du silicium préparé par la méthode précédente.

Lorsqu'on fait arriver sur du sodium chauffé au rouge et contenu dans des nacelles de platine des vapeurs de chlorure de silicium, on obtient, en reprenant la masse par l'eau, du silicium doué de toutes les propriétés que nous avons décrites plus haut; mais si l'on choisit dans la masse les portions qui n'adhèrent pas à la nacelle, si on les introduit dans un creuset très-réfractaire avec du sel marin ou tout autre fondant n'exerçant pas d'action sur le silicium, et qu'on chauffe à une température assez élevée pour volatiliser la majeure partie de ce fondant, on trouve deux sortes de produits qui varient avec la température et la nature de ce dernier.

On peut obtenir ainsi du silicium graphitoïde et du silicium fondu; dans ce cas il est souvent cristallisé.

Le silicium cristallisé présente une analogie manifeste avec le fer oligiste légèrement irisé. Sa forme n'est pas susceptible de mesures précises, parce que les faces des cristaux sont toujours courbes; mais elle ressemble complétement à celle du diamant. A cet état, le silicium coupe le verre et ne possède plus aucune des propriétés du silicium ordinaire.

Il existe donc, pour le silicium comme pour le bore et de même que pour le charbon, ainsi que nous le verrons dans le chapitre suivant, trois formes bien distinctes, savoir :

1°. Le silicium pulvérulent de Berzelius, qui correspond au charbon ordinaire;

2°. Le silicium graphitoïde, qui correspond au graphite et s'obtient dans les mêmes circonstances que le graphite artificiel;

3°. Le silicium cristallisé, qui est l'analogue du diamant.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE.

ACIDE SILICIQUE OU SILICE. Éq. = 45 ou 562,5.

§ 299. Le silicium forme avec l'oxygène deux combinaisons définies; la plus importante est la silice. La nature nous l'offre à profusion. A l'état libre, la silice forme, en effet, le cristal de roche, le quartz, l'agate, l'opale, le sable quartzeux, la pierre à

fusil, etc. Unie à la potasse, à la soude, à la chaux, à l'alumine, à l'oxyde de fer, elle constitue bon nombre de roches; elle entre en outre en proportion considérable dans la composition des argiles; on la rencontre également en dissolution dans les eaux de certaines sources, ainsi que dans les geysers d'Islande.

Elle existe enfin dans plusieurs plantes, et notamment dans les bambous, les tiges des céréales, etc.

La silice anhydre, soit naturelle, soit artificielle, jouit des propriétés suivantes. C'est une substance blanche, inodore, insipide, infusible aux températures qu'il nous est possible de produire dans nos fourneaux, mais susceptible de fondre à la température du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ainsi qu'à celle qui se produit entre les deux pôles de charbon qui terminent une forte pile.

La silice est insoluble dans l'eau pure, dans les dissolutions alcalines et les acides même concentrés; l'acide fluorhydrique est le seul qui l'attaque. Les alcalis l'attaquent pareillement à une température élevée.

§ 300. Les métalloïdes n'exercent aucune action sur la silice, même lorsqu'on les met en présence de ce corps à de hautes températures; mais si l'on fait intervenir à la fois deux de ces corps possédant, l'un de l'affinité pour le silicium et l'autre de l'affinité pour l'oxygène, il y a toujours décomposition. C'est ainsi que le chlore et le carbone, qui seuls n'agiraient pas sur la silice, donnent, quand ils agissent de concert, de l'oxyde de carbone et du chlorure de silicium.

Certains métaux, et notamment le fer, attaquent la silice en présence du charbon; il se forme, dans ce cas, des siliciures métalliques.

La silice est un acide faible qui ne fait pas même passer au rouge vineux la teinture bleue du tournesol, ce qui tient à sa complète insolubilité dans l'eau; aussi les acides, même les plus faibles, peuvent-ils décomposer la dissolution des silicates de potasse et de soude en précipitant l'acide silicique; mais, en raison de sa fixité, ce dernier peut, à son tour, chasser les acides même les plus forts de leur combinaison avec les bases, lorsqu'on opère à une température élevée.

Les acides sulfureux et borique séparent la silice de la dissolu-

tion d'un silicate alcalin, l'acide carbonique lui-même la précipite. Le bicarbonate de potasse précipite également la silice de sa dissolution; il se forme, dans ce cas, du carbonate neutre, et la silice se sépare, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$KO, SiO^3 + 2CO^2, KO = 2(CO^2, KO) + SiO^3.$$

§ 301. On obtient artificiellement la silice dans les laboratoires en chauffant à une température très-élevée du sable blanc avec de l'hydrate et du carbonate de potasse employés en excès. On obtient alors un silicate de potasse très-basique, entièrement soluble dans l'eau, dont la solution était autrefois désignée sous le nom de *liqueur des cailloux*. Si l'on verse de l'acide chlorhydrique par petites portions dans cette liqueur, jusqu'à ce qu'elle manifeste une réaction acide, l'acide silicique devenu libre se précipite alors sous la forme d'une matière blanche, d'apparence gélatineuse, qui se dissout avec facilité dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

L'état de concentration du silicate alcalin et la manière de verser l'acide exercent une influence considérable sur la séparation de la silice. Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique goutte à goutte dans une dissolution moyennement concentrée de silicate de potasse, il se forme un précipité de silice insoluble, tandis que si l'on verse tout d'un coup un excès d'acide, la silice reste entièrement dissoute. Il en est de même lorsqu'on verse une dissolution de silicate de potasse dans un excès d'acide chlorhydrique. Il résulte de là que la silice ne se dissout dans les acides énergiques qu'à l'état naissant; dans ce cas, l'affinité réciproque de la silice et de l'acide est sans doute plus puissante que la force de cohésion qui tend à réunir les molécules de ce corps et à former des particules insolubles.

Cette matière gélatineuse est un hydrate à proportions définies d'acide silicique. Après avoir été desséchée dans le vide ou dans l'air sec, cette gelée se transforme en une poudre renfermant 16,5 pour 100 d'eau; c'est un hydrate défini renfermant 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'acide silicique représenté par conséquent par la formule

$$SiO^3, HO.$$

Cet hydrate, maintenu pendant quelque temps à une tempéra-

ture de 100 à 120 degrés, perd la moitié de l'eau qu'il renferme et se transforme en un nouveau composé défini

$$2\,SiO^3,\ HO.$$

Dans la décomposition réciproque du fluorure de silicium et de l'eau, il se sépare de la silice gélatineuse insoluble dans les acides. Ce produit, séché dans le vide, est encore un monohydrate de silice.

En précipitant par l'acide sulfhydrique une dissolution de silicate de cuivre dans l'acide chlorhydrique, on obtient suivant M. Doveri une dissolution parfaitement limpide de silice dans l'acide chlorhydrique qui, par l'évaporation dans le vide sur de la chaux vive, a laissé déposer des aiguilles cristallines d'un hydrate de silice

$$SiO^3,\ HO.$$

Enfin, en abandonnant l'éther silicique à l'action de l'air humide, M. Ébelmen s'est procuré de la silice hydratée, sous la forme de masses dures et transparentes, comme le cristal de roche, mais ne présentant aucun indice de cristallisation. La composition de cet hydrate est exprimée par la formule

$$2\,SiO^3,\ 3\,HO.$$

Si l'on ajoute préalablement à l'éther silicique quelques gouttes de chlorure de silicium, on obtient de la silice hydratée qui, opaque à l'air, devient transparente lorsqu'on la plonge dans l'eau. Ce composé présente toutes les propriétés de l'*hydrophane*.

L'*opale* est également un hydrate naturel d'acide silicique renfermant 10 pour 100 d'eau, qu'on n'a pu jusqu'à présent reproduire artificiellement.

La silice anhydre renferme :

Silicium.....	47,06
Oxygène.....	52,94
	100,00

§ 302. La silice naturelle forme des variétés nombreuses qu'il nous serait impossible d'examiner en détail dans le cadre de cet ouvrage. On peut les partager en deux divisions principales, savoir : le *quartz* et le *silex*.

Le quartz comprend toutes les variétés de silice cristallisées ou présentant une apparence cristalline, douées de transparence et ne la perdant pas par l'application d'une température élevée.

Cristallisé et incolore, il prend le nom de *cristal de roche*.

Lorsqu'il est coloré et que sa couleur est pure, il est utilisé dans la joaillerie comme pierre gemme.

Le silex comprend toutes les variétés de silice qui deviennent opaques lorsqu'on les chauffe, par suite sans doute de la perte d'une certaine quantité d'eau.

SESQUIOXYDE DE SILICIUM. Éq. = 66 ou 825,0.

§ 303. Ce produit prend naissance, suivant MM. Wöhler et Buff, toutes les fois qu'on fait agir l'eau sur le chlorhydrate de sesquichlorure de silicium, ou sur ses analogues le bromhydrate et l'iodhydrate, composés que nous étudierons un peu plus loin. Pour obtenir un produit pur, il est important de maintenir l'eau à o degré, parce qu'à la température ordinaire le sesquioxyde de silicium commence à se décomposer au contact de ce liquide. Après avoir jeté l'oxyde sur un filtre, on le lave avec de l'eau très-froide; puis, les lavages terminés, on place le filtre entre des doubles de papier buvard. On le comprime graduellement, on le dessèche enfin à la température ordinaire et de préférence au-dessus de l'acide sulfurique.

Le sesquioxyde de silicium obtenu de la sorte est hydraté. C'est une poudre amorphe d'un blanc de neige. Il est très-léger, volumineux, et nage sur l'eau. Il se précipite au fond de l'éther. Les alcalis caustiques, les carbonates alcalins et l'ammoniaque elle-même, le transforment en silicate alcalin en produisant une vive effervescence due au dégagement d'hydrogène. Les acides, même l'acide azotique concentré, n'exercent aucune action sur lui, l'acide fluorhydrique seul le dissout avec un vif dégagement d'hydrogène.

Une température de 300 degrés ne lui fait éprouver aucune altération et n'en chasse même pas l'eau. Chauffé plus fortement, il s'enflamme, lance des étincelles et répand une lumière phosphorescente; il se dégage en même temps de l'hydrogène qui brûle avec explosion. Dans l'oxygène il brûle avec degagement de chaleur et production d'une lumière éclatante.

Digitized by Google

Chauffé dans un creuset couvert, il brûle également, mais la silice qui résulte de cette combustion présente toujours une couleur brune qui tient à la présence d'une petite quantité de silicium amorphe. L'hydrogène qui se dégage dans ces circonstances renferme en effet une certaine quantité d'hydrogène silicié.

La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$SiO^3, 2HO.$$

Lorsqu'on épuise par l'eau le composé précédent, on obtient une liqueur qui se remplit de bulles d'hydrogène. Cette décomposition s'effectue plus rapidement sous l'influence de la chaleur. Mélangée à de l'ammoniaque, cette solution donne immédiatement lieu à un vif dégagement d'hydrogène. Elle possède une action réductrice très-énergique qu'elle perd au bout d'un temps assez court. Si l'on examine le sesquioxyde qui reste sur le filtre, on ne lui trouve aucune de ces propriétés.

Ne serait-il pas possible d'après cela que la substance douée de ces propriétés réductrices fût le protoxyde de silicium

$$Si, O.$$

C'est à des recherches ultérieures à démontrer la valeur de cette hypothèse.

HYDROGÈNE SILICIÉ. Éq. = 23 ou 287,5.

§ 304. La découverte de ce gaz est récente : on la doit à MM. Wöhler et Buff. On le prépare, d'après ces savants, à l'aide d'un mélange qu'on obtient de la manière suivante. On pulvérise finement dans un mortier chaud :

40gr de chlorure de magnésium fondu,
35gr de fluosilicate de soude sec,
et 10gr de chlorure de sodium fondu.

On ajoute à ce mélange 20 grammes de sodium en fragments et l'on projette le tout dans un creuset qu'on a chauffé préalablement au rouge vif. Le creuset étant recouvert, la réaction se manifeste bientôt avec bruit, on le retire alors, puis on le casse lorsqu'il est complétement refroidi.

La masse obtenue dans ces circonstances peut servir directe-

ment à la préparation de l'hydrogène silicié. A cet effet on concasse grossièrement la matière, puis on l'introduit dans un flacon bitubulé dont l'une des tubulures est munie d'un tube adducteur large et court, tandis qu'on engage dans l'autre un tube à entonnoir qui doit plonger jusqu'au fond du flacon. On remplit entièrement d'eau l'appareil, on le plonge dans la cuve pneumatique de manière qu'il n'y reste plus une bulle d'air, puis on verse peu à peu par le tube à entonnoir de l'acide chlorhydrique concentré. L'eau dont on fait usage doit avoir préalablement été privée d'air par l'ébullition.

Chaque bulle de gaz qui se dégage s'enflamme spontanément à l'air en produisant des couronnes blanches à la manière de l'hydrogène phosphoré. Le résultat de cette combustion est de l'acide silicique. On n'a pu jusqu'à présent obtenir ce gaz débarrassé d'hydrogène qui se forme en même temps que lui dans la réaction.

L'hydrogène silicié précipite plusieurs dissolutions métalliques telles que le sulfate de cuivre, l'azotate d'argent et le chlorure de palladium. Il est sans action sur les solutions d'acétate de plomb et de chlorure de platine. Avec les sels de cuivre, on obtient une pellicule rouge de siliciure de cuivre; avec les sels d'argent, il se sépare un mélange de silicium et d'argent réduit; ceux de palladium donnent un dépôt de métal gris noirâtre exempt de silicium.

D'après MM. Wöhler et Buff, ce gaz est représenté par la formule

$$Si\,H^2.$$

FLUORURE DE SILICIUM. Éq. = 78 ou 975.

§ 305. Le fluor forme avec le silicium un composé gazeux qu'on obtient par l'action réciproque de la silice et de l'acide fluorhydrique.

Pour préparer ce produit, on chauffe dans un ballon de verre un mélange intime de 1 partie de spath fluor, de 1 partie de verre pilé et de 6 à 8 parties d'acide sulfurique concentré. Le gaz se dégage bientôt en abondance et doit être recueilli dans des éprouvettes remplies de mercure, en raison de sa solubilité dans l'eau.

C'est un gaz incolore, d'une odeur suffocante, dont la densité est de 3,6. Il répand à l'air d'épaisses fumées blanches, ce qui tient à la décomposition qu'il éprouve de la part des vapeurs d'eau qui

sont répandues dans l'atmosphère. Sec il n'attaque pas le verre. Sous l'influence d'une pression et d'un froid considérables, il se liquéfie. Sous cette forme, c'est un liquide incolore, d'une mobilité comparable à celle de l'éther sulfurique.

Les métaux alcalins le décomposent au rouge en formant des fluorures doubles, une partie du silicium se trouve isolé. Il s'unit à l'ammoniaque et forme un composé blanc. Mis en présence de l'eau, le fluorure de silicium se décompose en opérant sa décomposition.

Sa composition correspond à celle de la silice, elle est exprimée par la formule

$$SiFl^3.$$

§ 306. Dans l'action réciproque du fluorure de silicium et de l'eau, de la silice gélatineuse se dépose tandis que la liqueur renferme une combinaison particulière à laquelle on a donné le nom d'*acide hydrofluosilicique*. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{3(SiFl^3)}_{\text{Fluorure de silicium.}} + 3HO = \underbrace{3HFl, 2SiFl^3}_{\text{Ac. hydrofluosilicique.}} + SiO^3.$$

Ce corps est incristallisable et possède une saveur fortement acide. Lorsqu'on le fait réagir sur une base, l'hydrogène de l'acide fluorhydrique se trouve remplacé par une quantité correspondante du métal de la base. Avec la potasse, on obtient un composé gélatineux entièrement insoluble dans l'eau; aussi se sert-on fréquemment de l'acide hydrofluosilicique pour séparer la potasse de ses combinaisons.

$$3HFl, 2SiFl^3 + 3KO = 3KFl, 2SiFl^3 + 3HO.$$

Pour préparer l'acide hydrofluosilicique, on dirige un courant de fluorure de silicium dans un grand verre à pied (*fig.* 108) renfermant de l'eau distillée. Afin d'éviter l'obstruction du tube de dégagement par le dépôt de silice gélatineuse qui se forme dans cette réaction, on place au fond du verre une couche de mercure d'une épaisseur de quelques centimètres dans lequel débouche l'extrémité du tube. L'opération est terminée lorsque la liqueur se prend en masse; on verse alors la matière gélatineuse sur une toile et l'on exprime le dépôt. La dissolution est ensuite soumise à l'évaporation. Il est nécessaire d'arrêter l'évaporation au mo-

Digitized by Google

ment où la liqueur répand des fumées blanches pour éviter la dé-

Fig. 108

composition de l'acide, ce qui ne tarderait pas d'arriver si l'on poussait plus loin la concentration.

CHLORURE DE SILICIUM. Éq. = 127,5 ou 1498,75.

§ 307. La préparation du chlorure de silicium est entièrement calquée sur celle du chlorure de bore. Il n'y a qu'à remplacer l'acide borique par l'acide silicique.

La silice et le charbon doivent être employés dans un grand état de division; à cet effet, on fait usage de silice obtenue par précipitation, qu'on sèche et qu'on mêle avec environ son poids de charbon en poudre fine et délayant le tout dans une quantité d'huile grasse suffisante pour former une pâte épaisse avec laquelle on façonne des boulettes de la grosseur d'une noisette. Ces boulettes sont ensuite calcinées jusqu'à décomposition complète de la matière organique. C'est ce mélange intime de silice et de charbon qui sert à la préparation du chlorure.

A cet effet, on introduit le mélange dans une cornue de grès bitubulée C qu'on engage dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère (*fig.* 109, *Pl. II*); on fait communiquer la tubulure verticale avec un appareil dégageant du chlore sec A, *a*, *b* par l'intermédiaire d'un tube en porcelaine *t*, et la tubulure inclinée avec un réfrigérant R, *r* destiné à condenser le chlorure de silicium à mesure qu'il prend naissance. Le chlorure de silicium, ainsi préparé, présente une couleur jaune qu'il doit à la présence de pe-

Digitized by Google

tites quantités de chlore qu'il tient en dissolution; on l'en débarrasse en l'agitant avec un peu de mercure et le distillant ensuite.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur très-forte, d'une mobilité comparable à celle de l'éther sulfurique. Il est plus pesant que l'eau et bout à la température de 60 degrés. La densité de sa vapeur est de 5,94. Il répand à l'air des fumées très-épaisses et décompose l'eau d'une manière subite en donnant des acides chlorhydrique et silicique; en effet, on a

$$SiCl^3 + 3HO = 3ClH + SiO^3.$$

Il agit très-énergiquement sur l'alcool et ses analogues, donnant ainsi naissance à de l'acide chlorhydrique et à des combinaisons éthérées.

Le chlorure de silicium se décompose pareillement sous l'influence de la chaleur en présence des bases terreuses; il y a formation d'un chlorure et production d'acide silicique, ainsi qu'il arrive avec l'eau. Tantôt cet acide demeure libre et tantôt il s'unit à l'excès de la base employée, engendrant ainsi des produits cristallisés qui sont identiques à ceux de la nature. C'est à l'aide de cette méthode ingénieuse que M. Daubrée s'est procuré du quartz cristallisé, de la *wollastonite*, du *péridot*, du *disthène* et du *feldspath*.

Le chlorure de silicum renferme:

Silicium.....	16,71
Chlore.....	83,29
	100,00

Sa composition est représentée par la formule

$$SiCl^3.$$

CHLORHYDRATE DE SESQUICHLORURE DE SILICIUM.

Éq. = 221,5 ou 2768,75.

§ 308. Suivant MM. Wöhler et Buff, il existerait un second chlorure de silicium renfermant moitié moins de chlore que le précédent. Ce composé n'a pu jusqu'à présent être isolé, mais il forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison très-nettement définie dont la composition est exprimée par la formule

$$Si^2Cl^3, 2HCl.$$

Ce composé s'obtient en chauffant au rouge naissant du silicium cristallin dans un courant de gaz chlorhydrique desséché. Il est important de ne pas dépasser cette faible température, car sans cette précaution il se formerait beaucoup de chlorure de silicium ordinaire. De l'hydrogène se dégage et l'on recueille dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel un liquide volatil très-mobile qu'on purifie par une rectification au bain-marie.

Le *chlorhydrate de sesquichlorure de silicium* est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur suffocante, répandant à l'air d'épaisses fumées et recouvrant d'une masse blanche tous les objets environnants.

Il bout vers 42 degrés; sa densité est de 1,65. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme verdâtre peu éclairante, en répandant des fumées de silice et d'acide chlorhydrique. Mêlé d'oxygène, il détone violemment par l'approche d'un corps en ignition ou par le passage d'une étincelle électrique.

La vapeur du chlorhydrate de chlorure de silicium se décompose lorsqu'on la fait passer à travers un tube chauffé au rouge, les parois se recouvrent d'une couche brune et miroitante de silicium amorphe, il se dégage en même temps du chlorure de silicium et de l'acide chlorhydrique.

L'eau le décompose instantanément avec une forte élévation de température en acide chlorhydrique et en une substance blanche qui diffère par son aspect de l'acide silicique, et qui n'est autre que le sesquioxyde de silicium hydraté.

L'alcool et l'éther absorbent sa vapeur en forte proportion sans qu'on observe la formation de l'oxyde précédent. Ces dissolutions répandent à l'air d'épaisses fumées et laissent déposer par l'évaporation spontanée un résidu blanc qui renferme des parties terreuses et des parties transparentes.

L'analyse assigne à ce produit la composition

Silicium.....	19,18
Chlore.....	79,92
Hydrogène.....	0,90
	100,00

Ce qui conduit à la formule

$$Si^2Cl^3, 2HCl.$$

BROMURE DE SILICIUM. Éq. = 261 ou 3262,5.

§ 309. Le brome forme avec le silicium un composé qui présente la plus grande ressemblance avec le chlorure. On le prépare en dirigeant des vapeurs de brome sur un mélange intime de silice et de charbon chauffé au rouge. On le purifie en l'agitant avec du mercure et le soumettant ensuite à la distillation.

C'est un liquide incolore très-limpide, d'une densité supérieure à celle de l'acide sulfurique. Il répand à l'air d'épaisses fumées, se solidifie vers — 15 degrés et bout vers 150 degrés.

Il se comporte avec l'alcool et l'eau de la même manière que le chlorure de silicium.

Il renferme:

Silicium	8,08
Brome	91,92
	100,00

Sa composition est exprimée par la formule

$$SiBr^3.$$

BROMHYDRATE DE SESQUIBROMURE DE SILICIUM. Éq. = 444 ou 5550,0.

§ 310. Le brome forme avec le silicium un second composé correspondant au sesquichlorure et qu'on ne connaît qu'en combinaison avec l'acide bromhydrique. Ce composé s'obtient de la même manière que le chlorhydrate de sesquichlorure.

C'est un liquide incolore, qui répand d'épaisses fumées à l'air. Sa densité est d'environ 2,5. Lorsqu'on verse de l'eau sur ce produit, il se recouvre immédiatement d'une couche d'oxyde qui protége le reste de la décomposition pendant un assez long temps. La chaleur le décompose à la manière du composé chloré correspondant.

L'analyse assigne à ce produit la formule

$$Si^2Br^3, 2HBr.$$

IODHYDRATE DE SESQUI-IODURE DE SILICIUM.

Éq. = 679 ou 8487,50.

§ 311. Ce composé se prépare exactement de la même manière que le produit précédent et que le composé chloré correspondant: seulement ici le récipient refroidi devient inutile, parce que l'iodure est un composé solide, peu volatil, qui se condense tout entier à l'extrémité du tube dans lequel s'effectue la réaction, et que pour cette raison on doit prendre d'une assez grande longueur.

C'est une masse rouge foncé, cassante, fumant fortement à l'air, qui devient d'abord rouge cinabre et finalement d'un blanc de neige. Il est très-fusible et cristallise par le refroidissement. Chauffé plus fortement, il entre en ébullition et distille.

L'eau, qui le colore instantanément en rouge cinabre, ne le décompose que lentement. Le sulfure de carbone en dissout des quantités considérables en se colorant en rouge de sang. Par l'évaporation ce produit se dispose sous la forme de cristaux rouge foncé. Sa composition est exprimée par la formule

$$Si^2I^3, 2HI.$$

SULFURE DE SILICIUM. Éq. = 69 ou 862,5.

§ 312. Ce composé peut s'obtenir, suivant Berzelius, en chauffant au rouge vif du silicium dans de la vapeur de soufre.

D'après les expériences de M. Isidore Pierre, ce composé prendrait également naissance en décomposant le chlorure de silicium par un excès d'acide sulfhydrique sec.

Ces deux méthodes ne donnent malheureusement que de faibles quantités de cette substance.

Il résulte de recherches fort intéressantes de M. Frémy que le sulfure de silicium peut se former en quantités notables, lorsqu'on fait agir sur la silice, et notamment sur la silice désagrégée, telle qu'on l'obtient artificiellement dans les laboratoires, des vapeurs de sulfure de carbone. Pour que l'expérience réussisse bien, il faut employer des substances desséchées avec le plus grand soin. On introduit la silice ou mieux un mélange de cette substance et de noir de fumée dans un tube de porcelaine qu'on chauffe au rouge vif et

sur lequel on fait arriver lentement des vapeurs de sulfure de carbone.

On obtient, en opérant de la sorte, une substance solide, blanche, cristallisée en longues aiguilles qui ressemblent à de l'amiante. Il se volatilise à une haute température dans un courant de gaz. L'air humide le décompose complétement, même à la température ordinaire, et le transforme en silice anhydre qui présente le même aspect cristallin que le sulfure de silicium. Cette silice, quoique cristallisée, ne présente aucune ressemblance avec le quartz.

Lorsqu'on laisse tomber dans l'eau du sulfure de silicium très-pur, il produit une effervescence due au dégagement d'acide sulfhydrique en même temps que la silice hydratée qui se forme reste tout entière en dissolution dans le liquide.

Le sulfure de silicium, dans son contact avec l'eau, peut donc donner naissance à deux phénomènes qui intéressent vivement la géologie, et sur lesquelles j'appelle toute votre attention, savoir : la production d'une eau siliceuse qui peut servir à expliquer certaines incrustations de silice et la présence de cet acide dans les eaux minérales; en second lieu, la formation d'une eau sulfureuse qui présente les plus grandes analogies avec les sources sulfureuses naturelles.

Digitized by Google

CHAPITRE VINGTIÈME.

CARBONE.

Propriétés générales du carbone. — Examen des différentes variétés de carbone. — Diamant; propriétés physiques, taille du diamant, bases qui servent à déterminer la valeur des diamants. — Graphite. — Anthracite. — Coke. — Noir de fumée; propriétés et préparation. — Charbon de l'essence de térébenthine et des cornues à gaz. — Charbon de sucre. — Charbon de bois; préparation. — Procédé des meules. — Distillation. — Charbon d'os ou noir animal. — Propriétés chimiques du charbon.

CARBONE. Éq. = 6 ou 75.

§ 313. Par le rôle considérable qu'il joue dans la nature minérale et dans les combinaisons de la nature organique, le carbone présente une telle importance, qu'il faudrait consacrer à son étude un grand nombre de chapitres pour faire l'histoire complète des innombrables composés qu'il est susceptible de former. Nous ne ferons donc qu'ébaucher ici l'histoire des propriétés physiques et chimiques du carbone, car ce corps, à l'état isolé, présente déjà par lui-même des propriétés tellement intéressantes, que ce ne sera pas trop d'employer un chapitre tout entier à les étudier.

Définir le carbone est, certes, un des problèmes dont la solution présente les plus grandes difficultés. Tout ce qu'on peut dire de général à son égard, c'est qu'il est infusible et fixe aux plus hautes températures qu'il nous soit possible de produire dans nos fourneaux, et qu'en outre il est complétement insoluble dans tous les liquides connus. Si l'on demande maintenant si ce corps est transparent ou opaque, combustible ou non, bon ou mauvais conducteur de la chaleur et du fluide électrique, il devient entièrement impossible de répondre d'une manière absolue. Ajoutons à l'histoire du carbone une notion indispensable, c'est que porté à une haute température dans un excès de gaz oxygène il disparaît en produisant un gaz doué de la propriété d'éteindre les corps en combus-

Digitized by Google

tion, de faire passer la teinture de tournesol au rouge vineux et de précipiter en blanc l'eau de chaux, possédant. en un mot, tou tes les propriétés que nous reconnaîtrons à l'acide carbonique.

D'après ce que nous venons de dire, nous donnerons donc le nom de carbone à tout corps fixe, infusible, insoluble, susceptible de brûler au rouge dans l'oxygène pour se transformer en acide carbonique, et cela quels que soient les caractères extérieurs que présente l'échantillon de carbone sur lequel nous opérerons.

Ce corps se rapproche, comme on le voit, du bore et du silicium par sa fixité, son infusibilité, son insolubilité complète dans tous les liquides connus, mais il en diffère essentiellement en ce qu'en s'unissant directement à l'oxygène il donne naissance à des produits gazeux, tandis que les corps précédents donnent, dans les mêmes circonstances, des produits solides, doués d'une fixité considérable et dont la composition est exprimée par des formules chimiques essentiellement différentes. En outre le carbone forme avec l'hydrogène des combinaisons nombreuses, tandis qu'on ne connaît aucun composé défini du bore avec ce corps et que le silicium ne forme avec lui qu'une combinaison fort instable et dont la production présente d'assez grandes difficultés.

Afin de faire une étude aussi complète que possible du carbone, nous allons examiner successivement les diverses variétés naturelles et artificielles de ce corps, en commençant par le diamant, qui nous présente le carbone sous la forme de cristaux et dans le plus grand état de pureté sous lequel nous le connaissions.

DIAMANT.

§ 314. Le diamant se rencontre dans certains terrains d'alluvion, mêlé d'ordinaire avec différents débris de minéraux provenant de roches anciennes; pour le séparer de ces détritus, on est obligé de laver avec beaucoup de soin de grandes quantités de sable. Tels qu'on les rencontre dans la nature, les diamants sont le plus souvent recouverts d'une croûte opaque. Ils sont ordinairement sans couleur; quelquefois cependant ils présentent une couleur bleue, jaune, rose ou verte. On connaît également des diamants noirs. Ses gisements les plus importants sont au Brésil, dans les royaumes de Visapour et de Golconde et dans l'île de Bornéo.

Le diamant se rencontre quelquefois très-pur et nettement cristallisé. Ces cristaux appartiennent au système régulier ; ce sont, le plus ordinairement, des octaèdres qui sont modifiés par des formes secondaires. Les faces du diamant sont généralement convexes, par suite les arêtes elles-mêmes sont courbes. Les diamants se présentent parfois sous la forme de solides à vingt-quatre faces, résultant de petites pyramides triangulaires qui se sont implantées sur chacune des faces de l'octaèdre. Par suite du frottement que les cristaux ont éprouvé pendant leur transport avec les sables d'alluvion, ces cristaux ont fini par prendre l'aspect de petites sphères.

La densité du diamant varie de 3,50 à 3,55. Il n'est conducteur ni de la chaleur, ni du fluide électrique. C'est le plus transparent de tous les corps, celui qui réfracte le plus fortement la lumière. Newton, s'appuyant sur le grand pouvoir réfringent des substances combustibles, fut conduit le premier à soupçonner la combustibilité du diamant.

§ 315. Des expériences de combustion exécutées sur ce corps à diverses reprises par des expérimentateurs habiles ont démontré de la manière la plus incontestable que c'est du carbone parfaitement pur.

La nature du diamant une fois établie, on comprendra sans peine qu'on ait fait de nombreuses tentatives pour le reproduire artificiellement; aucune n'a donné jusqu'ici de résultats satisfaisants. Le problème présente en effet d'innombrables difficultés, le carbone n'étant ni fusible, ni volatil, ni soluble. Peut-être parviendra-t-on un jour à le résoudre en séparant le carbone à l'aide de forces électriques très-faibles agissant lentement sur l'une de ses combinaisons. En soumettant pendant plusieurs mois à l'action de deux petits éléments une solution de chlorure de carbone liquide dans l'alcool, M. Despretz a vu se rassembler sur le fil de platine qui terminait le pôle négatif de la pile une gaîne noirâtre parsemée de facettes miroitantes, qui s'est facilement réduite en poudre dès qu'on a voulu la détacher, et qui jouissait de la propriété de polir le rubis. Ces premiers essais permettent d'espérer une solution plus complète du problème dans un avenir plus ou moins rapproché.

M. Jacquelain a fait l'observation curieuse que le diamant sou-

mis à l'action d'une chaleur très-intense, telle que celle que permet d'obtenir la pile, se dilate en se transformant en une substance qui présente l'apparence du coke.

Plus récemment, M. Despretz a vu tous les charbons se réduire en une substance analogue au graphite, ainsi que le diamant, lorsqu'on les soumet à l'énorme température produite par une pile composée de 500 à 600 éléments de Bunsen.

Si l'on rapproche ce résultat de la formation du graphite dans les hauts fourneaux, de la forme hexaédrique du graphite naturel, forme incompatible avec l'octaèdre régulier, on est tout naturellement conduit à penser que le diamant ne saurait être le produit de l'action d'une chaleur intense sur les matières organiques ou charbonneuses.

Du reste, l'état naturel du diamant ne permet de tirer aucune induction relativement à son mode de formation dans la nature. Cette substance se rencontre, en effet, dans des terrains de transport, mais il est évidemment antérieur à l'époque où ces terrains furent remués par les eaux.

Le diamant est le plus dur de tous les corps de la nature. Les faces naturelles possèdent cette propriété à un degré plus élevé que les faces taillées. Il raye tous les corps et n'est rayé par aucun. Cette propriété de pouvoir entamer tous les corps est utilisée par les vitriers pour couper le verre.

Le diamant étant le plus dur des corps connus, il en résulte qu'on ne peut le tailler qu'au moyen de sa propre poussière ou de celle du bore cristallisé. L'opération de la taille du diamant est récente, elle ne remonte qu'au xve siècle : on la doit à Louis de Berquem, jeune Belge, de famille noble. Pour l'effectuer, on le dégrossit en lui faisant acquérir approximativement la forme qu'il doit avoir en frottant deux morceaux l'un contre l'autre ; la poussière qui se détache est recueillie soigneusement et sert à tailler des diamants de choix. Une fois que l'on s'est procuré le diamant dégrossi, on achève de lui donner la forme et le poli qu'il doit avoir ; pour obtenir ce résultat, on le fixe avec de l'étain dans une griffe en cuivre et on l'use sur une plaque d'acier qu'on a saupoudrée de poussière de diamant en imprimant à cette dernière un mouvement de rotation très-rapide. Quand toutes les faces ont été ainsi successivement taillées, le diamant obtenu possède tous les caractères

extérieurs d'un cristal naturel. Les diamants de rebut qu'il serait impossible de tailler sont pulvérisés dans un mortier d'acier, et leur poussière utilisée pour la taille des diamants de choix.

On taille les diamants, soit en *rose*, soit en *brillant*. Dans la rose, le dessous du diamant est plat, le dessus s'élève en dôme taillé à facettes au nombre de vingt quatre.

Dans le brillant, le pourtour de la table offre huit pans partagés en faces triangulaires ou losangées. Cette partie comprend le tiers du diamant. Le dessous ou la culasse formée des deux autres tiers se compose de facettes symétriques qui correspondent à celles de la partie supérieure.

§ 316. Le prix des diamants est très-élevé ; cette valeur, en partie conventionnelle, repose néanmoins sur une base réelle.

L'unité de poids pour le diamant est le carat, qui équivaut à $0^{gr},212$.

Tavernier le premier a donné la règle qui permet d'estimer les diamants taillés d'après leur poids.

Jeffries, célèbre joaillier anglais, vulgarisa cette règle qui peut s'énoncer de la manière suivante :

Les prix de deux diamants sont entre eux comme les carrés de leurs poids.

Si donc un diamant de 1 carat vaut 250 francs, un diamant de 10 carats vaudra 100 fois plus ou 25,000 francs, et, par suite, un diamant de 100 carats vaudra 2,500,000 francs.

Le prix actuel du diamant est de 250 francs le carat, lorsque ce diamant, exempt de tout défaut, est parfait d'eau, de forme et de limpidité.

Au temps de Jeffries, le diamant parfait de 1 carat ne valait que 200 francs, et au temps de Tavernier 150 livres tournois.

Quand les diamants sont teintés en jaune, en rose, en vert, en brun, ils perdent beaucoup de leur valeur, et s'ils sont d'ailleurs exempts de défauts, tels que glaces, points noirs, etc., alors le diamant de 1 carat n'est plus évalué qu'à 100, 120 et 130 francs. Quant à la règle précédente, elle demeure la même ; ainsi, dans le cas actuel, un diamant du poids de 10 carats qui vaut 100 fois un diamant de 1 carat de même espèce n'est plus que des prix de 10,000, 12,000, 13,000 francs.

§ 317. La règle de Jeffries ne s'applique qu'aux diamants d'un

poids inférieur à 100 carats. Passé cette limite, il faut faire intervenir un coefficient qu'on peut appeler *coefficient de rareté*. C'est ainsi que le Régent, dont le poids est de 136 carats $\frac{15}{16}$, environ 137 carats, est généralement évalué 12 millions de francs. Le Régent est une pierre carrée, légèrement arrondie sur ses angles, d'une surface de 30 millimètres sur 31, mais d'une épaisseur trop grande pour sa surface, ce qui nuit à son éclat; néanmoins c'est la plus belle pièce connue. Elle est taillée dans la forme du brillant parfait; son eau est belle et pure. Or, d'après Jeffries, pour avoir le prix du Régent il faudrait élever 137 au carré et multiplier par 200, ce qui ne porterait sa valeur qu'à

$$(137)^2 \times 200 = 3,753,800 \text{ fr.},$$

et jamais, à aucune époque, on ne l'a estimé moins de 6 millions.

Ce coefficient est évidemment arbitraire; mais ce qu'il y a de certain, c'est qu'en fait de gros diamant, le Régent est un véritable étalon valeur. Pour avoir le prix des diamants (taillés en brillants) de belle eau de roche et sans défauts, il faut désormais appliquer la loi du rapport égal des prix des carrés des poids au Régent et au diamant en question.

C'est ainsi que pour le Kohi-noor, du poids de 103 carats, brillant sans pareil, quoique trop plat, mais d'une surface considérable (40 millimètres sur 43), on aura le prix en posant

$$\frac{(137)^2}{(103)^2} = \frac{12,000,000}{x}, \quad x = 6,782,888 \text{ fr.};$$

et pour l'Étoile du Sud, brillant parfait de 125 carats $\frac{1}{4}$ (29 millimètres sur 35 surface), 19 millimètres d'épaisseur, et que tout le monde a pu admirer à l'Exposition universelle, on aura le prix réel en posant

$$\frac{(137)^2}{(125)^2} = \frac{12,000,000}{x}, \quad x = 9,989,876 \text{ fr.}$$

Il faut bien comprendre que le prix réel pour des pièces de cette nature n'est pas le prix marchand.

Ces trois diamants, le Régent, le Kohi-noor et l'Étoile du Sud, sont les plus beaux brillants du monde; le premier et le second sont originaires des Indes, le dernier vient du Brésil.

Digitized by Google

D'après Romé de l'Isle, le Régent pesait, avant d'avoir été taillé, 410 carats.

A l'exposition de Londres, le Kohi-noor n'était que grossièrement taillé et pesait 180 carats.

L'Étoile du Sud, à l'état brut, lorsqu'elle fut présentée à l'Académie des Sciences de Paris, pesait 254 carats et demi.

Il existe, en Russie, un diamant du poids de 195 carats $\frac{1}{32}$, il n'est que grossièrement taillé, sans forme symétrique, et, quoique de belle eau, son prix devra se calculer d'après la formule de Jeffries. On aura donc pour la valeur de ce diamant

$$x = (195)^2 \times 200 = 7,605,000 \text{ fr.}$$

Celui du grand-duc de Toscane pèse 139 carats et demi, il n'est pas taillé en brillant et sa couleur est citronnée, ce qui diminue beaucoup sa valeur; aussi faut-il, comme le précédent, évaluer son prix d'après la formule de Jeffries; en outre, il faut substituer au coefficient 200 le coefficient 150 affecté aux pierres jaunes.

On aura donc

$$x = (140)^2 \times 150 = 2,940,000 \text{ fr.}$$

Quant au diamant du Grand Mogol, qui pèse 279 carats $\frac{3}{4}$, au rapport de Tavernier, on n'est pas bien sûr que ce soit un diamant; il pourrait se faire que ce soit simplement une topaze blanche.

Toutefois M. Tennant, de Londres, serait disposé à croire, d'après leurs formes respectives, que les trois diamants, le Kohi-noor, le diamant de Russie et le Grand Mogol, ont fait partie d'un même cristal qui serait le fameux diamant de 779 carats dont parle Tavernier et qu'il avait vu à la cour du Mogol.

Parmi les diamants d'un poids inférieur à 100 carats, le plus célèbre est le Sancy, du poids de 33 carats $\frac{12}{16}$, qui appartint autrefois à la couronne de France et que possède aujourd'hui la Russie; il est taillé en double rose de Hollande, est de belle eau de roche et est évalué un million.

GRAPHITE.

§ 318. On connaît une modification du diamant que l'on peut obtenir artificiellement par cristallisation; cette modification porte le nom de *graphite :* elle se forme quand on soumet à un refroi-

dissement gradué la fonte de fer sursaturée de charbon. Avant que le fer soit refroidi et complétement solidifié, les cristaux s'élèvent à la surface, ils affectent la forme de lames noires très-brillantes, qui n'ont aucune ressemblance avec le carbone.

La nature nous offre également une variété de graphite plus connue sous le nom de *mine de plomb* ou *plombagine*. On le rencontre dans certaines montagnes de formation primitive; il affecte la forme de petites paillettes hexaédriques très-minces, d'un gris métallique, rassemblées en masses, que l'ongle raye avec facilité. Les particules qui forment cette substance sont liées entre elles par une cohésion tellement faible, qu'il suffit de la frotter sur du papier pour qu'une certaine quantité de ces particules se détachent de la masse et s'y fixent en laissant une trace grise. On met à profit cette propriété de la plombagine pour la confection des crayons.

M. Brodie s'est procuré récemment une modification du graphite, en soumettant ce corps à l'action simultanée de l'acide sulfurique et d'une substance oxydante (nitre, chromate ou chlorate de potasse). Le carbone forme, dans cette circonstance, un oxyde particulier qui s'unit à l'acide sulfurique. Si maintenant on chauffe ce composé dans un petit creuset, il se boursoufle et laisse un charbon brillant dans un état d'extrême division qui devient la source d'applications nombreuses, telles que la peinture indélébile, le lissage de la poudre, la fabrication des creusets et des crayons.

ANTHRACITE.

§ 319. La nature nous offre une variété de charbon presque pur, d'un noir très-brillant, à laquelle on donne le nom d'*anthracite*. Cette substance, très-compacte, ne brûle, de même que les précédentes, qu'avec de très-grands difficultés. On ne parvient à l'allumer que lorsqu'elle est en grandes masses et soumise à l'action d'une température très-élevée. Ce corps, fournissant néanmoins par sa combustion une grande quantité de chaleur, est considéré comme un combustible très-précieux, capable de rendre de grands services à l'industrie et notamment aux arts métallurgiques.

L'anthracite renferme environ 90 à 92 pour 100 de charbon pur. La houille est un corps analogue à l'anthracite, dérivant comme

lui de la matière ligneuse par suite d'une décomposition particulière, mais de formation plus récente, et renfermant, par conséquent à poids égal, une moindre proportion de charbon. On distingue diverses variétés de houille, qui, suivant leurs propriétés, peuvent servir à des usages très-divers.

La houille est employée pour le chauffage, dans les arts métallurgiques et la fabrication du gaz de l'éclairage.

COKE.

§ 320. La houille étant calcinée hors du contact de l'air donne un résidu désigné sous le nom de *coke*, qui présente des aspects très-variés, suivant la nature de la houille employée. Il se dégage, outre des gaz doués d'un grand pouvoir éclairant, des produits volatils formés d'eau, d'ammoniaque, et de goudron qu'on peut condenser en les faisant arriver dans un récipient refroidi convenablement et dont l'industrie tire aujourd'hui un parti très-avantageux.

Les houilles grasses, qui fondent facilement, donnent un charbon boursouflé, très-brillant, d'un gris métallique. Les houilles maigres et les anthracites, qui n'éprouvent pas la fusion, donnent un charbon qui présente la forme et l'aspect de la houille qui a servi à le produire.

Le coke est d'une combustion très-difficile. Ce corps ne brûle facilement qu'en grandes masses et sous l'influence d'un courant d'air rapide.

La carbonisation de la houille peut s'opérer comme la carbonisation du bois, soit par un procédé analogue au procédé des forêts, soit par la distillation dans des cylindres de fonte.

Le coke est employé dans l'économie domestique, pour le chauffage des locomotives, dans la fonte des métaux et dans les arts métallurgiques.

En moyenne, 100 parties de houille fournissent de 60 à 66 parties de coke.

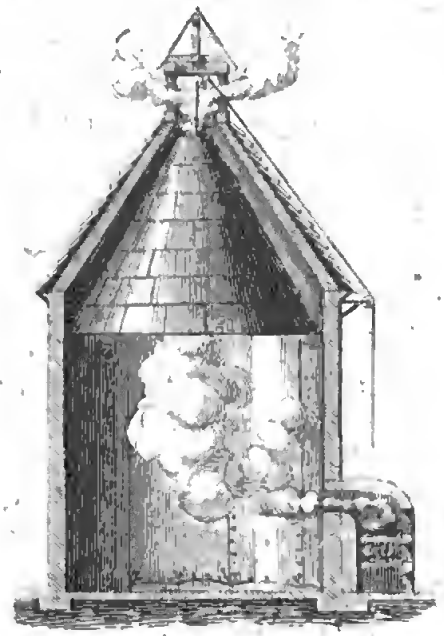
NOIR DE FUMÉE.

§ 321. Certaines matières organiques très-riches en carbone, telles que les résines et les huiles essentielles, n'éprouvent, en brûlant à l'air, qu'une combustion très-incomplète. Ces substances

donnent une flamme rougeâtre très-fumeuse, qui laisse déposer du charbon sous la forme d'une poussière très-ténue, qu'on désigne sous le nom de *noir de fumée*. Il suffit de placer un corps froid, tel qu'une plaque de porcelaine, au-dessus de la flamme d'une chandelle ou d'une lampe, pour voir celle-ci se recouvrir promptement de charbon très-divisé.

Le noir de fumée s'obtient d'ordinaire en brûlant des résines, des huiles essentielles ou toute autre matière riche en charbon, dans un foyer extérieur qui communique avec une chambre cylindrique (*fig.* 110), dans laquelle peut se mouvoir un cône en tôle percé d'un trou, qui sert à la fois de cheminée pendant la combustion, et de racloire dès que cette dernière est terminée. L'appareil est disposé de manière à empêcher une combustion complète, c'est-à-dire qu'on n'y fait arriver qu'une quantité d'air insuffisante pour oxyder le carbone de la matière organique. Il se produit alors une fumée noire, épaisse, qui laisse déposer sur les parois de l'appareil une substance que l'on enlève ensuite avec une grande facilité. Ce dépôt constitue le noir de fumée.

Fig. 110.



Le noir de fumée qu'on obtient par cette méthode n'est pas pur, il retient toujours une certaine quantité de matière goudronneuse; il suffit, pour le purifier, de le calciner dans un creuset bien fermé, à l'abri du contact de l'air, ou de le traiter par des dissolvants convenablement appropriés.

Dans certaines localités on fabrique du noir de fumée par la combustion imparfaite de la houille. Ce dernier n'est guère employé que pour les usages de la marine.

Cette substance est utilisée pour la fabrication de l'encre de Chine, dans les peintures en noir et dans la fabrication de l'encre d'imprimerie.

CHARBON DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

§ 322. Si, au lieu de condenser les fumées produites par la combustion incomplète de l'essence de térébenthine, dans une chambre ou dans un appareil construit pour préparer le noir de fumée, on fait rendre les vapeurs de cette essence dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il s'y dépose encore du carbone. Celui-ci, loin de se présenter à l'état d'une fine poussière, forme, suivant la durée de l'expérience, une croûte plus ou moins épaisse qui possède, sur la face directement en contact avec le tube de grès, un reflet d'apparence métallique, tandis que la face opposée est noire et opaque. Cette variété de carbone, que l'on peut considérer comme sensiblement pure, ne présente aucune ressemblance avec le diamant.

On trouve contre les parois des cornues qui servent à la préparation du gaz de l'éclairage, des dépôts de charbon très-compacte, de couleur grisâtre, qui présente une densité considérable, un éclat très-vif et beaucoup de dureté. Ce dépôt provient de la décomposition d'une partie du gaz et de différents carbures d'hydrogène volatils sous l'influence de la température élevée des parois de la cornue.

CHARBON DE SUCRE.

§ 323. Si l'on introduit dans un creuset de porcelaine, du sucre dans un état de pureté parfaite, du candi par exemple, et qu'on le fasse fondre avec précaution, il se boursoufle et prend un volume considérable. Si, lorsque le boursouflement a cessé, on chauffe alors très-fortement, il reste pour résidu dans le creuset, une matière noire très-poreuse présentant un éclat assez vif qui rappelle dans certains échantillons celui des métaux; c'est également une variété du carbone sensiblement pur. On achève sa purification en le chauffant au rouge, dans un courant de chlore sec qui le débarrassera des traces d'hydrogène qu'il pourrait retenir.

CHARBON DE BOIS.

§ 324. Lorsqu'on chauffe du bois en vases clos, il passe à la distillation une série de produits très-complexes, les uns liquides et les autres gazeux, tandis qu'il reste dans l'appareil distillatoire

Digitized by Google

une substance noire, charbonneuse, dépourvue d'éclat, qui a conservé sa forme primitive; cette substance constitue le charbon de bois.

La température à laquelle s'accomplit cette décomposition exerce la plus grande influence sur la nature des produits volatils entraînés, et, par suite, sur le rendement du charbon, ces produits renfermant en effet du carbone, soit à l'état de composés binaires, oxyde de carbone, acide carbonique, carbures d'hydrogène, soit à l'état de composés plus complexes, tels qu'acide acétique, huiles volatiles et matières goudronneuses.

Le charbon opérant à la température rouge la décomposition de l'eau, comme nous l'avons constaté § 70, il s'ensuit qu'il est fort important d'employer le bois dans le plus grand état de dessiccation possible lorsqu'on veut en opérer la carbonisation et que, de plus, il faut éviter d'élever jusqu'au rouge la température du bois avant d'avoir chassé la totalité de l'eau qu'une température plus basse peut expulser.

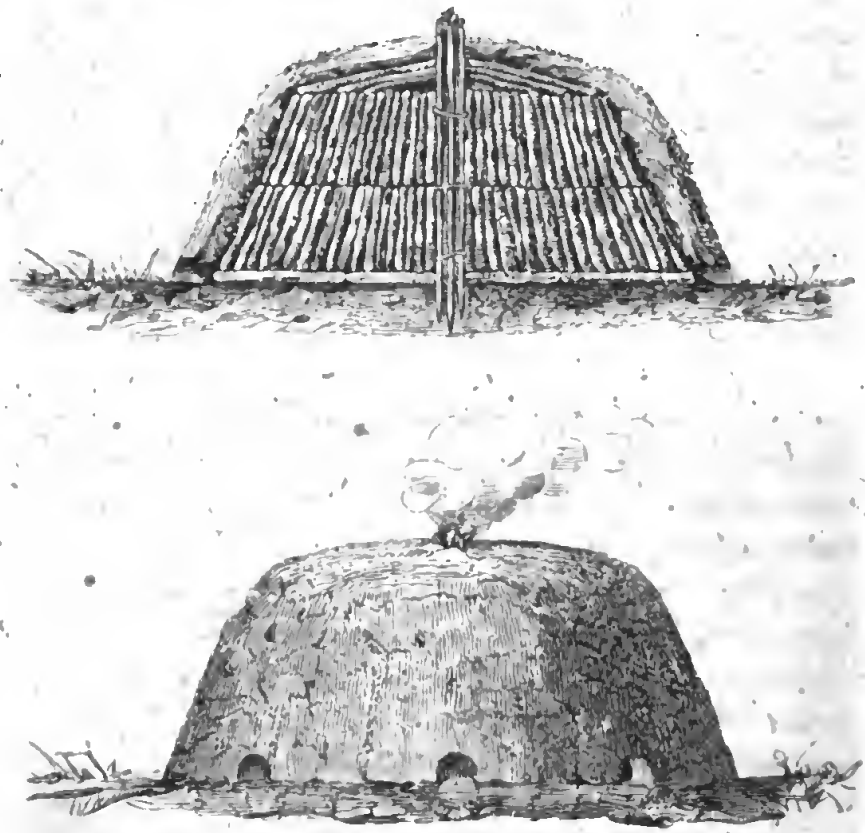
§ 325. Dans la préparation en grand de ce combustible, on peut employer deux méthodes distinctes, l'une, qu'on pratique sur une vaste échelle au milieu des forêts, porte le nom de carbonisation en meules, dans l'autre on opère la distillation en vases clos. La première méthode s'exécute de la manière suivante:

Sur une aire bien battue (*fig.* 111) on dispose verticalement trois ou quatre bûches qui forment cheminée; autour de ces bûches on range le bois debout; on établit ainsi trois lits superposés dont le diamètre va en diminuant, de manière à former une meule. Les plus gros morceaux sont placés au centre autour de la cheminée, et ils diminuent de diamètre en se rapprochant de la surface. On recouvre la meule de débris de végétaux, et enfin par-dessus ces débris on applique une couche de terre de manière à intercepter toute communication avec l'air; on a soin cependant de pratiquer à la base de la meule de petites ouvertures auxquelles on donne le nom d'*évents*, qui permettent à l'air de pénétrer jusqu'à la cheminée.

Lorsque la meule est disposée de la sorte, on allume dans l'intérieur de la cheminée un feu de menu bois qui se communique aux bûches avoisinantes; la combustion se faisant ainsi de haut en bas, on pratique, pour activer la carbonisation, des ouvertures que l'on

referme quand on juge qu'elle est terminée, et que l'on ouvre plus bas au fur et à mesure qu'elle descend. Il se produit d'abord des

Fig. 111



fumées blanches, épaisses, qui deviennent ensuite plus transparentes et bleuâtres : c'est un indice qu'à l'endroit où s'effectue l'opération la carbonisation est complète ; dès que ce phénomène se manifeste, on ferme les ouvertures, puis on en pratique de nouvelles un peu plus bas. Quand la meule a été ainsi complétement carbonisée, on ferme avec le plus grand soin toutes les ouvertures et on laisse refroidir. On la démolit ensuite pour séparer le bois qui est imparfaitement carbonisé. Ce bois est connu sous le nom de *fumerons*.

La durée de la carbonisation varie avec les dimensions de la meule ainsi qu'avec l'état de dessiccation du bois. Pour les petites meules, il faut de trois à quatre jours au plus, les grandes exigent un temps qui varie de quinze à trente jours. Dans la carbonisation en meules, une portion du bois brûle, et la chaleur développée

par cette combustion sert à distiller la partie qui ne brûle pas. La seule différence qui existe entre cette opération et la distillation ordinaire consiste donc en ce que le bois à brûler et le bois à distiller se trouvent mêlés au lieu d'être séparés l'un de l'autre.

§ 326. Dans le procédé de la carbonisation par distillation, on introduit le bois dans des cylindres ou des caisses rectangulaires en tôle qu'on rive avec soin. L'appareil est muni d'une ouverture à sa partie supérieure, dans laquelle s'engage un tube qui sert à conduire les produits de la distillation dans des récipients convenablement disposés. En huit heures de temps, on distille en moyenne, dans ces appareils, cinq stères de bois. Cent parties de bois, desséché par une exposition d'une année à l'air, rendent de 27 à 28 parties de charbon de bonne qualité et exigent à cet effet la combustion de 12,5 de bois. La quantité de charbon fournie par ce dernier est bien supérieure à celle que produit la carbonisation en meules, c'est ce dont on pourra se convaincre, du reste, à l'inspection du tableau suivant :

Carbonisation en meules.		Distillation.	
Bois distillé ou brûlé..	112,5	Bois distillé.....	100,0
Id.		Bois brûlé.....	12,5
Charbon disparu.....	28,0	Charbon disparu.	17,0
Charbon recueilli....	17,0	Charbon recueilli.	28,0

Le second procédé présente sur le premier un avantage de 11 pour 112,5 ou de 10 pour 100 environ ; mais cet avantage, quoique très-grand, se trouve compensé par les frais assez considérables qu'entraîne la distillation : d'où il suit que, malgré le désavantage que présente le procédé des meules, c'est encore à lui qu'on donne la préférence.

§ 327. Pour s'éclairer sur la manière dont s'opère la carbonisation dans le procédé des meules, M. Ebelmen a fait un grand nombre d'analyses comparatives sur les gaz qui se dégagent des évents dans cette méthode et sur ceux qui se produisent dans la distillation, en les recueillant à des périodes correspondantes de l'opération, et il a pu constater qu'à mesure que celle-ci marche vers la fin, la proportion de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone diminue sans cesse, tandis que celle de l'hydrogène augmente.

En partant de ce fait, il en a tiré la conclusion que :

Digitized by Google

1°. L'oxygène de l'air qui s'introduit dans la meule se change complétement en acide carbonique, sans mélange d'oxyde de carbone.

2°. L'action de l'oxygène de cet air se porte en entier sur le charbon formé, tandis qu'elle est nulle sur les produits de la distillation; résultat identique à celui que présente la distillation en vases clos. On comprend facilement qu'il en doit être ainsi, les gaz qui se dégagent étant accompagnés d'une trop forte proportion de vapeur peu combustible pour que leur inflammation puisse se produire; c'est exactement ce qu'on observe dans la distillation en vases clos.

CHARBON D'OS OU NOIR ANIMAL.

§ 328. Le charbon d'os, ou noir animal, s'obtient en calcinant en vases clos des os que l'on a préalablement dépouillés de la graisse qui les accompagne en les faisant bouillir avec de l'eau.

On prend des pots cylindriques en fonte qu'on emplit de fragments d'os dégraissés; on empile ainsi cinq pots les uns sur les autres, de manière que chacun soit fermé par le pot supérieur; le dernier seul est fermé par un couvercle. Quand le four est rempli complétement, on élève graduellement la température jusqu'au rouge, et on la soutient à ce terme pendant environ huit heures. Il n'est pas nécessaire d'employer beaucoup de combustible, car les gaz qui prennent naissance suffisent, en s'enflammant, pour achever la carbonisation. Lorsque celle ci est terminée, on retire les pots encore chauds du four, et quand ils sont entièrement refroidis, on enlève la matière que l'on broie sous des meules, en ayant soin de faire le moins de poudre possible. On l'obtient généralement sous la forme de petits grains; dans cet état, il est beaucoup plus recherché pour les décolorations.

§ 329. Une des principales applications du noir animal consiste dans la faculté remarquable dont il jouit de décolorer les liquides. Le noir ayant la propriété de retenir dans ses pores les matières colorantes, il suffit de le mettre en contact avec le liquide que l'on veut décolorer et de prolonger le contact pendant un temps suffisamment long pour que le liquide passe entièrement incolore à la filtration. Si l'on agite une dissolution d'indigo, de teinture de tournesol ou du vin rouge ordinaire avec du noir animal, ces liquides sont entièrement décolorés en quelques minutes.

Le noir animal possède également à un très-haut degré le pouvoir d'absorber les gaz, même lorsqu'ils sont en dissolution; cette propriété a souvent été mise à profit pour rendre potables certaines eaux que l'on aurait rejetées à cause de l'odeur putride qu'elles répandaient.

Le noir jouit encore, ainsi que l'a démontré M. Chevreul, de la propriété de séparer de l'eau certaines substances minérales qu'elle retient en dissolution; c'est ainsi qu'une liqueur renfermant des sulfures alcalins abandonne ces produits au charbon sur lequel on la filtre; il sépare pareillement la chaux de ses dissolutions. Cette double propriété de s'emparer des matières minérales et des matières organiques colorées existant dans un liquide, a fait employer ce corps avec un grand succès dans l'industrie du sucre, ce corps servant non-seulement à séparer la matière colorante qui s'est développée sous l'influence de l'air dans l'évaporation du jus, mais encore la chaux dont on fait usage dans le traitement de ce jus lui-même.

Lorsque le noir animal a servi à la décoloration ou à la désinfection des liquides, que ses pores sont complétement saturés de matières colorantes ou de gaz, on peut le soumettre à une opération qui a pour but de lui rendre ses propriétés primitives. Cette opération, qui porte le nom de *révivification*, s'exécute en soumettant le noir à plusieurs lavages avec de l'eau et en le calcinant de nouveau dans des creusets en terre. Il peut servir ainsi plusieurs fois. Quand il a subi cette révivification à plusieurs reprises et qu'il n'est plus jugé propre à ses usages primitifs, on peut l'employer avec beaucoup d'avantage en agriculture : il constitue alors un engrais très-recherché.

Cette propriété d'opérer la décoloration des liquides de nature organique et d'absorber les gaz n'appartient pas en propre au noir animal, le charbon de bois la possède également. S'il jouit de la première à un moindre degré, il possède la seconde à un degré non moins considérable.

Les différents gaz ne sont pas, à beaucoup près, absorbés par le charbon en proportions égales; c'est ce dont il est facile de se rendre compte en jetant les yeux sur le tableau suivant.

D'après Th. de Saussure, une mesure de charbon de buis absorbe :

Ammoniaque.....	90 mesures.	Hydrogène bicarboné.	35,0
Gaz chlorhydrique..	85	Oxyde de carbone...	9,4
Acide sulfureux....	65	Oxygène.....	9,0
Acide sulfhydrique.	55	Azote.....	7,5
Protoxyde d'azote..	40	Hydrogène.....	1,75
Acide carbonique...	35		

Or tel est, à peu près, l'ordre de solubilité de ces différents gaz dans l'eau. Il existe donc une relation fort simple entre l'absorption des gaz par le charbon et leur solubilité.

Si l'on chauffe les charbons ainsi imprégnés de gaz ou qu'on les place dans le vide, ceux-ci se dégagent. Tel est encore le résultat que présentent les dissolutions renfermant des gaz qui n'ont pas contracté de combinaison avec le liquide dissolvant.

Cette propriété que possède le charbon d'absorber les gaz et la chaleur qui résulte de cette absorption rapide, rend compte des accidents qui peuvent se produire dans de grandes masses de cette substance exposées au contact de l'air.

§ 330. Le charbon de bois ordinaire est fort mauvais conducteur de la chaleur et du fluide électrique; mais lorsqu'il a été maintenu pendant longtemps en vases clos, à une température fort élevée, il acquiert ces deux propriétés à un très-haut degré : dès lors, et par contre, sa combustibilité diminue considérablement. Le charbon qui tapisse les parois des cornues à gaz permet de mettre, de la manière la plus nette, ces propriétés en évidence; il suffit, en effet, de chauffer fortement ce charbon à l'une de ses extrémités pour qu'il soit bientôt impossible de continuer à le tenir de l'autre. Relativement à sa propriété conductrice pour le fluide électrique, on peut la mettre facilement hors de doute à l'aide d'une expérience fort remarquable, exécutée pour la première fois par H. Davy. Qu'on taille, en effet, deux charbons fortement calcinés, sous forme de cônes, et qu'on les adapte aux extrémités des fils conducteurs d'une pile, on observe qu'au moment où ces cônes sont amenés près du contact il se produit une incandescence si vive, que son éclat ne peut être comparé qu'à celui de la lumière solaire. Si les charbons sont dans l'air, ils brûlent, et bientôt l'effet cesse, les débris de charbon qui restent se trouvant trop éloignés l'un de l'autre. Dans le vide ou dans un gaz inerte, le phénomène

demeure permanent. M. Arago, ayant mesuré l'intensité de la lumière produite par une pile de 500 paires de 11 centimètres de côté, la trouva égale à celle de 300 bougies.

Si l'on écarte peu à peu les deux cônes de charbon, on voit se produire entre eux un arc lumineux; vient-on à présenter à cet arc l'un des pôles d'un aimant, il se trouve attiré par lui, le pôle de nom contraire le repousse. La lumière prend alors une couleur pourprée particulière. Ce phénomène présente, avec celui des aurores boréales, une certaine analogie.

§ 331. Le charbon peut être indéfiniment conservé dans l'oxygène sec ou humide, à la température ordinaire; c'est ce que nous démontre l'encre des anciens qui a traversé les siècles en se conservant intacte. Au rouge, il disparaît promptement dans ce gaz en se transformant soit en oxyde de carbone, soit en acide carbonique.

Ce corps présente des phénomènes tout semblables avec la vapeur de soufre, il y disparaît complétement au rouge en se transformant en un produit infect et très-volatil, le sulfure de carbone.

Nous avons vu que le charbon opère au rouge la décomposition de l'eau; il se produit un mélange gazeux formé d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'hydrogène et d'hydrogène protocarboné : la nature et la proportion de ces gaz varient avec la température.

Les acides oxygénés sont tous décomposés par le charbon à une température élevée, l'oxygène s'unit toujours au charbon pour former de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique. Quant au radical, tantôt il devient libre, tantôt il contracte avec le charbon lui-même une combinaison. Tel est le cas, par exemple, de l'acide sulfureux.

CHAPITRE VINGT ET UNIÈME.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

Combinaisons du carbone avec l'oxygène. — Divers modes de préparation de l'acide carbonique. — Propriétés de l'acide carbonique sous forme gazeuse. — Liquéfaction et solidification de l'acide carbonique. — Dissolution du gaz acide carbonique; eaux gazeuses artificielles. — Propriétés chimiques de l'acide carbonique; action de l'hydrogène, du charbon, des métaux. — Composition de l'acide carbonique. — Méthode de MM. Dumas et Stass. = Oxyde de carbone. — Divers modes de préparation. — Propriétés physiques et chimiques. — Acide chlorocarbonique. — Composition de l'oxyde de carbone.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 332. Le carbone forme, avec l'oxygène, plusieurs combinaisons définies. Nous ne décrirons ici que deux de ces composés, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, l'histoire des autres se trouvant placée plus convenablement à l'époque où nous nous occuperons des matières organiques.

Ces deux composés sont représentés par les formules suivantes :

CO..... Oxyde de carbone,
CO^2..... Acide carbonique.

ACIDE CARBONIQUE. Éq. = 22 ou 275,0.

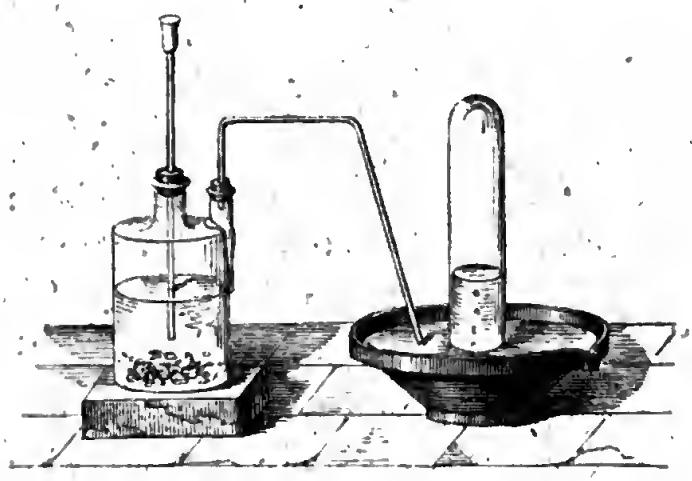
§ 333. L'existence de l'acide carbonique, comme gaz distinct, n'est établie que depuis le XVIIe siècle. Van Helmont reconnut le premier sa formation dans l'action des acides sur les pierres calcaires; il en admit également la présence dans les eaux minérales acidulées ainsi que dans les produits de la fermentation vineuse. Lavoisier démontra vers la fin du siècle dernier que le gaz observé par Van Helmont et étudié plus tard par Priestley était une combinaison définie de carbone et d'oxygène.

Lorsqu'on chauffe le carbone au rouge dans un excès de gaz

oxygène, ce corps ne tarde pas à disparaître en se transformant complétement en acide carbonique. On pourrait donc obtenir facilement ce gaz, en portant au rouge un tube de porcelaine renfermant des fragments de charbon, à travers lequel on dirigerait un courant d'oxygène sec. Quoique ce procédé soit fort simple, on trouve plus avantageux néanmoins de lui substituer la méthode suivante, qui consiste à faire réagir un acide sur un carbonate. Le sel auquel on donne la préférence est le carbonate de chaux en raison de son abondance et de son bas prix ; tantôt on l'emploie sous forme de marbre, tantôt à l'état de craie.

Dans tous les cas, on introduit le carbonate en fragments (*fig.* 112)

Fig. 112.



dans un flacon à deux tubulures, semblable à celui dont on se sert pour la préparation de l'hydrogène, et l'on y ajoute assez d'eau pour occuper la moitié de sa capacité. Les choses étant ainsi disposées, on fait arriver l'acide par petites portions sur le sel, au moyen du tube à entonnoir : si le dégagement du gaz devient trop rapide, on arrête l'addition de l'acide ; on en ajoute, au contraire, dès que ce dégagement se ralentit.

On ne saurait employer l'acide sulfurique lorsqu'on fait usage de marbre ; en effet, le sulfate de chaux qui se produit étant insoluble et formant à la surface des morceaux une sorte de vernis, l'action s'arrêterait bientôt. Il faudra donc, toutes les fois qu'on emploiera cette variété de carbonate de chaux, faire intervenir un acide qui puisse, en s'unissant à la chaux ou en réagissant sur elle,

former un composé soluble afin que l'action soit continue; dans ce cas les acides azotique et chlorhydrique conviendront parfaitement, le premier donnant de l'azotate de chaux, le second du chlorure de calcium, produits qui sont tous deux solubles. Avec la craie, variété très-tendre et très-perméable, l'action serait trop brusque, et il convient alors d'employer l'acide sulfurique. Le gaz obtenu, dans ce dernier cas, est beaucoup plus pur que lorsqu'on opère avec l'acide chlorhydrique : l'acide sulfurique étant fixe à la température ordinaire, aucune trace de ce produit ne pourra se trouver entraînée par le courant gazeux; il n'en est pas de même de l'acide chlorhydrique. Ces diverses réactions peuvent s'exprimer à l'aide des équations suivantes :

$$CO^2, CaO + AzO^5, HO = AzO^5, CaO + HO + CO^2,$$
$$CO^2, CaO + ClH = CaCl + HO + CO^2,$$
$$CO^2, CaO + SO^3, HO = SO^3, CaO + HO + CO^2.$$

§ 334. C'est un gaz incolore, dont l'odeur est légèrement piquante et la saveur aigrelette. Lorsqu'on l'agite avec de la teinture de tournesol, il lui communique une couleur d'un rouge vineux. Il produit dans l'eau de chaux un abondant précipité blanc de carbonate. Il éteint les bougies et asphyxie les animaux qui le respirent.

Fig 113

La densité de l'acide carbonique est égale à 1,529; 1 litre de ce gaz pèse par conséquent 1gr,984. Il est, comme on le voit, beaucoup plus lourd que l'air, aussi peut-on facilement le transvaser d'une éprouvette dans une autre (*fig.* 113). Si l'on renverse, en effet, une cloche d'acide carbonique au-dessus d'une autre cloche remplie d'air, cette dernière ne renfermera bientôt que de l'acide carbonique presque pur.

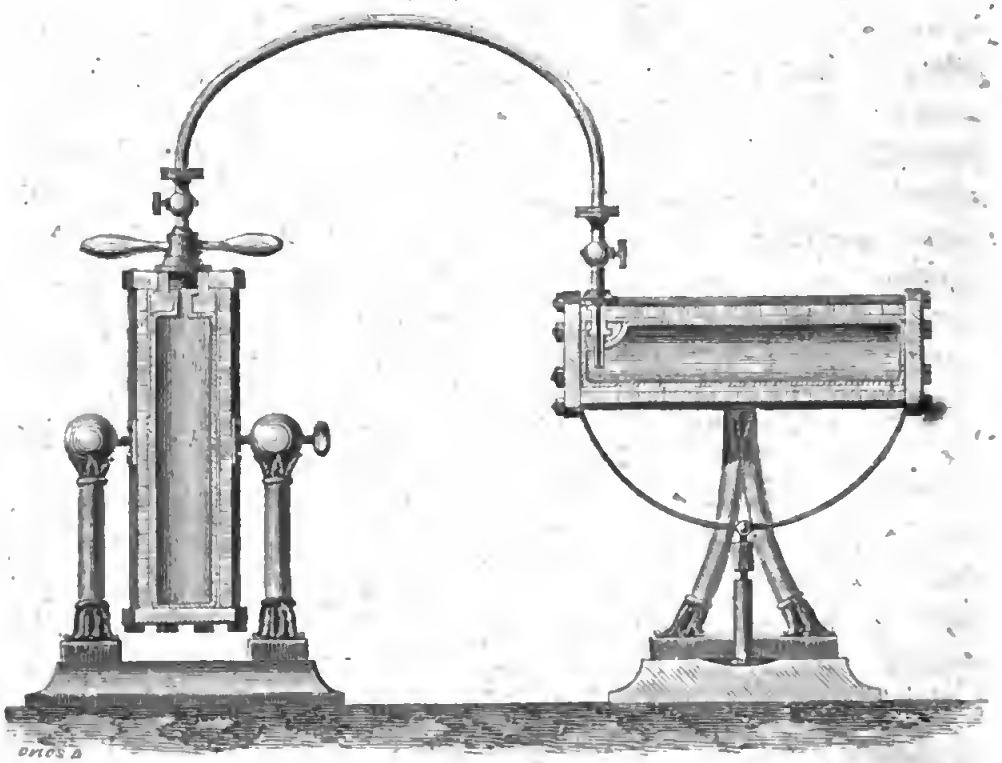
Si l'on descend avec précaution dans une large éprouvette pleine d'acide carbonique, une cloche dont le diamètre extérieur soit seu-

lement un peu moindre que le diamètre intérieur de l'éprouvette, l'acide carbonique s'échappera peu à peu par l'espace annulaire compris entre les deux vases, de telle sorte que lorsqu'on retirera la cloche, celle-ci se trouvera remplacée par une égale quantité d'air pur qui surnagera l'acide carbonique, celui-ci demeurant au fond de l'éprouvette en raison de sa grande densité. Si l'on descend maintenant graduellement dans ce vase une bougie allumée, celle-ci continuera à brûler tant qu'elle se trouvera dans la zone qui contient de l'air, mais dès qu'elle arrivera dans la partie qui renferme l'acide carbonique, elle s'éteindra rapidement. Cette expérience bien simple permet d'expliquer les phénomènes que présente la grotte du Chien à Pouzzoles dans les environs de Naples, l'antre de Java, les cuves du brasseur et du vendangeur. Toutes les fois qu'il se produit de l'acide carbonique dans une localité disposée de telle sorte que le renouvellement de l'air soit impossible ou tout au moins très-difficile, le gaz s'accumulera sur le sol où il formera une nappe de plus en plus épaisse; on comprend dès lors tous les dangers qu'il y aurait à pénétrer dans une pareille localité. Dans le cas où l'on ne pourrait établir de courant pour balayer l'acide carbonique formé, l'une des meilleures précautions à prendre avant d'y pénétrer sera d'injecter des dissolutions alcalines qui, en absorbant le gaz, purifieront l'air. On peut, à cet effet, employer de la potasse, de la soude, un lait de chaux, ou bien un mélange de sulfate de soude et de chaux hydratée.

§ 335. Soumis à une pression de 36 atmosphères à la température de 0 degré, l'acide carbonique change d'état et se liquéfie. M. Faraday le premier obtint l'acide carbonique sous forme liquide en opérant la décomposition d'un carbonate à l'aide d'un acide dans l'appareil qui porte son nom ; mais on ne peut liquéfier par ce procédé qu'une très-faible proportion de gaz. M. Thilorier parvint plus tard à préparer des quantités considérables de ce liquide, en opérant dans un cylindre de fonte disposé verticalement (*fig.* 114), susceptible de se mouvoir autour d'un axe horizontal, dans lequel on place 1800 grammes de bicarbonate de soude, qu'on délaye dans environ 3 litres d'eau tiède, après quoi l'on introduit dans cet appareil un vase cylindrique en cuivre contenant 1 kilogramme d'acide sulfurique concentré. L'appareil étant maintenu verticalement, il ne peut s'établir aucun contact entre l'acide et le carbo-

nate, ce qui permet de le fermer hermétiquement à l'aide d'un

Fig. 114



bouchon en fer à vis, appliqué sur une lame de plomb qui par sa malléabilité pénètre dans les plus petites fissures et produit une fermeture hermétique. Imprime-t-on maintenant au cylindre de fonte un mouvement de balancement autour de l'axe horizontal, l'acide sulfurique se déverse par petites portions sur le bicarbonate et le décompose.

L'acide carbonique produit, ne trouvant aucune issue, exerce bientôt sur ses propres molécules une pression telle, qu'il se liquéfie. Comme, en vertu de la réaction qui s'opère, la température peut s'élever dans l'appareil jusqu'à 30 ou 40 degrés, il en résulte que l'acide carbonique peut acquérir une tension de 70 à 80 atmosphères.

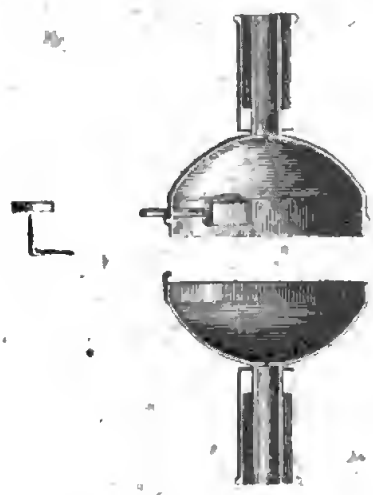
Pour séparer l'acide carbonique liquide de l'eau primitivement introduite dans le cylindre et du sulfate de soude produit en même temps, on fait communiquer le générateur avec un réservoir, en tout point semblable au précédent, au moyen d'un tube de cuivre,

Digitized by Google

La température du cylindre générateur étant supérieure à celle du cylindre qui sert de récipient, l'acide carbonique viendra se condenser rapidement dans ce dernier, surtout si l'on a soin de le refroidir, la distillation s'effectuant alors en quelques minutes en vertu de la différence de tension.

En répétant plusieurs fois de suite cette opération, on parvient à accumuler dans le récipient plus d'un kilogramme d'acide liquide. Si l'on fait communiquer maintenant ce réservoir avec l'atmosphère au moyen d'un tube plongeant jusqu'au fond du liquide, ce dernier va jaillir avec force. En s'échappant dans l'air, ce liquide absorbe, pour reprendre l'état gazeux, une quantité de chaleur si considérable, qu'une portion se solidifie. Si l'on reçoit le jet dans une boîte métallique à parois très-minces (*fig.* 115), en s'arrangeant de telle sorte qu'il y pénètre tangentiellement, les flocons d'acide solidifié sous l'influence de ce froid considérable seront forcés de rouler l'un sur l'autre et s'agglomèreront, présentant ainsi le phénomène de la boule de neige. Si l'on ouvre alors cette dernière, on la trouvera remplie d'une espèce de neige blanche qui n'est autre chose que ce gaz solidifié.

Fig. 115



L'appareil de M. Thilorier présente de graves inconvénients en raison des modifications que la fonte éprouve lorsqu'elle se trouve soumise pendant quelque temps à l'action de très-fortes pressions, modifications qui la rendent impropre à résister à des pressions égales à celles qu'elle supportait à l'origine; un épouvantable accident arrivé, il y a vingt ans environ, à l'École de Pharmacie, en a fait proscrire l'emploi. Tous ces dangers disparaissent en faisant usage de l'ingénieux appareil imaginé par M. Donny. Celui-ci se compose d'une chaudière de plomb dans laquelle on introduit l'acide sulfurique et le bicarbonate; cette chaudière est recouverte d'une chemise en cuivre sur laquelle elle se moule parfaitement; enfin le système est renforcé par des barres de fer forgé maintenues dans

des anneaux de même métal qui sont fortement boulonnés. Les deux fonds sont également renforcés par des plaques de fer reliées entre elles par des barres de ce métal.

A l'aide de cette disposition, s'il se produisait à l'intérieur une pression trop considérable, il pourrait en résulter une déchirure de l'appareil, mais on n'aurait pas à craindre de le voir éclater.

§ 336. A l'état liquide, l'acide carbonique est très-fluide. D'après des expériences de M. Thilorier, qui sont sans doute erronées, la dilatation de ce liquide serait 4 fois plus considérable que celle de l'air.

Le tableau suivant permet de se rendre compte de cette dilatabilité.

	Poids du litre.	Dilatation linéaire.
A 0 degré.....	0,923	1000
+ 10 degrés.....	0,868	1060
+ 20 degrés.....	0,782	1180
+ 30 degrés.....	0,648	1420

La tension de ce liquide s'accroît considérablement avec la température, ainsi qu'on peut s'en convaincre par l'inspection du tableau suivant.

Températures évaluées en degrés centigrades.	Températures évaluées en atmosphères.
0	atmosph.
— 78,8	1,2
— 70,6	2,3
— 59,4	4,6
— 51,0	7,0
— 40	11,0
— 36	15,5
— 20	21,5
— 10	29,0
— 5	33,0
0	38,5
+ 10	45,0
+ 20	56,0
+ 30	73,0

Les tubes qui renferment de l'acide carbonique liquide se bri-

Digitized by Google

sent avec un horrible fracas lorsqu'on essaye de les ouvrir, ce corps reprenant instantanément l'état gazeux.

Par son évaporation à l'air libre, ce liquide produit un abaissement de température de —78 à —80 degrés; le froid serait plus intense si l'on opérait dans le vide.

A peine soluble dans l'eau, ce liquide se dissout en fortes proportions dans l'alcool, l'éther, les huiles volatiles et le sulfure de carbone. Le célèbre ingénieur Brunel eut l'idée d'employer l'acide carbonique liquide pour remplacer l'eau dans les machines à vapeur; mais on fut obligé de l'abandonner dès les premiers essais, parce qu'il eût fallu, vu l'énorme tension du gaz, pouvoir augmenter beaucoup la résistance des matières destinées à former les appareils.

Solidifié par la méthode que nous avons décrite plus haut, l'acide carbonique présente l'aspect de flocons neigeux; comprimé sous forme de fragments compactes, il peut rester exposé pendant assez longtemps à l'air avant de s'évaporer complétement, résultat qui tient à ce qu'il ne se trouve pas directement en contact avec les corps sur lesquels on le place et à ce qu'il possède en outre une très-faible conductibilité. Quand on le mélange avec un liquide incapable de se solidifier à la basse température produite par son évaporation, de l'éther par exemple, l'acide solide disparaît promptement en produisant un froid considérable; cela provient de ce que l'éther établit la communication entre l'acide et le corps sur lequel il repose, et favorise sa vaporisation, qui devient alors très-rapide.

Au moyen de ce bain d'acide carbonique solide et d'éther on peut facilement déterminer la solidification du mercure; c'est en faisant usage de ce mélange que M. Faraday est parvenu à liquéfier et même à solidifier la plupart des gaz. Il résulte, en effet, des expériences de ce savant qu'à l'exception de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote parmi les gaz simples, et du bioxyde d'azote, de l'oxyde de carbone et du gaz des marais parmi les gaz composés, aucun autre n'a pu résister à l'action de ce puissant réfrigérant.

Si l'on détermine la solidification de l'acide carbonique en soumettant l'acide liquide au froid produit par le bain précédent, il se présente sous la forme d'une masse incolore entièrement comparable à la glace. Ce phénomène est analogue à celui que nous

offre l'eau qui affecte la forme des masses incolores lorsqu'elle passe lentement de l'état liquide à l'état solide, tandis qu'elle se présente sous la forme de flocons d'une blancheur éblouissante lorsque sa vapeur se solidifie d'une manière brusque.

§ 337. L'eau pure dissout son volume d'acide carbonique à la température et à la pression ordinaires. Si l'on augmente cette dernière, la proportion de gaz dissous devient plus considérable; l'expérience démontre qu'elle est proportionnelle à la pression exercée à la surface du liquide. Ainsi 1 litre d'eau dissolvant 1 litre de ce gaz sous la pression de $0^m,760$, en dissoudra 10 litres sous une pression de 10 atmosphères. Si l'on introduit dans une bouteille, qu'on ferme ensuite hermétiquement, de l'eau saturée d'acide, sous une pression de plusieurs atmosphères, il arrivera nécessairement, lorsqu'on la débouchera, que la dissolution se trouvant dans une condition anormale, une vive ébullition se manifestera par suite d'un abondant dégagement de gaz. Ces eaux, ainsi saturées d'acide carbonique sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère, portent le nom d'*eaux gazeuses*. Dans certaines localités on trouve des eaux gazeuses naturelles; on en prépare artificiellement dans les arts en condensant à l'aide d'une pompe aspirante et foulante de l'acide carbonique dans un récipient rempli d'eau.

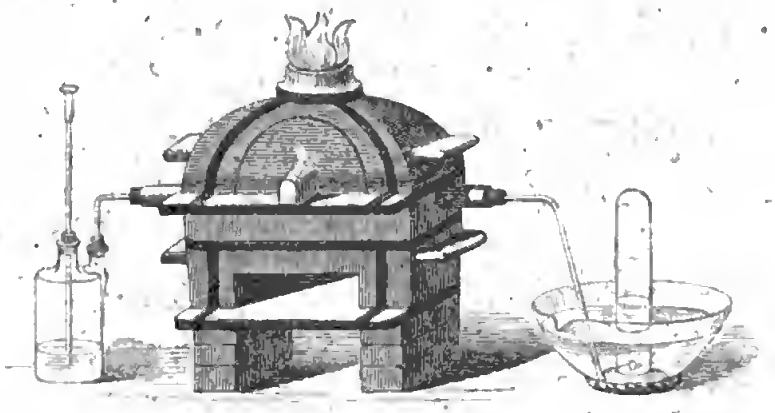
Lorsqu'on verse dans un verre de l'eau gazeuse ou de l'alcool étendu saturé de gaz carbonique, tel que du vin de Champagne par exemple, on observe que les bulles de gaz se dégagent de préférence du fond du vase ou le long des parois. Introduit-on dans le liquide un corps solide, présentant des rugosités, tel qu'un biscuit ou de la mie de pain, il se produit autour de ces corps une vive effervescence, et si celui-ci présente un petit volume, tel qu'un grain de raisin, il est ramené d'ordinaire à la surface. L'explication de ce phénomène est des plus simples; considérons, en effet, une molécule d'acide carbonique placée au sein de la dissolution, elle se trouvera nécessairement sollicitée par les molécules d'eau qui l'entourent avec une égale énergie; dans le cas où la molécule d'acide carbonique est en contact avec la paroi solide, elle n'est attirée que d'un côté par les molécules liquides, celles qui sont situées de l'autre côté se trouvant remplacées par la paroi du vase : l'attraction exercée par ces dernières étant plus faible que

celle que produisent les molécules liquides, on comprend dès lors comment ce sont les molécules qui sont en contact avec la paroi qui prendront les premières l'état gazeux.

§ 338. La chaleur est sans action sur le gaz acide carbonique. L'étincelle électrique lui fait éprouver une décomposition partielle. Il est décomposé par l'hydrogène, le carbone et par les métaux des trois premières sections au moins; ces corps s'emparant de son oxygène le ramènent à l'état d'oxyde de carbone.

Si l'on fait passer un courant très-lent d'acide carbonique à travers un tube de porcelaine rempli de fragments de braise dont on élève la température jusqu'au rouge, ce produit est entièrement détruit (*fig.* 116). Le gaz étant reçu dans des éprouvettes,

Fig. 116.



on reconnaît facilement qu'il consiste en oxyde de carbone pur; on peut même s'assurer, en mesurant le gaz avant et après la décomposition, que le volume de l'oxyde de carbone produit est exactement double de celui de l'acide carbonique employé. Cette réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$CO^2 + C = 2CO.$$

Ce résultat s'observe dans tous les fourneaux qui renferment une couche épaisse de charbon. Le corps étant porté au rouge se change à la partie inférieure en acide carbonique, aux dépens de l'oxygène atmosphérique qui arrive dans le fourneau; dans les couches supérieures, les gaz se trouvant dépouillés d'oxygène, la combustion ne peut plus s'effectuer qu'à l'aide du courant gazeux qui s'est fortement échauffé en traversant les couches inférieures;

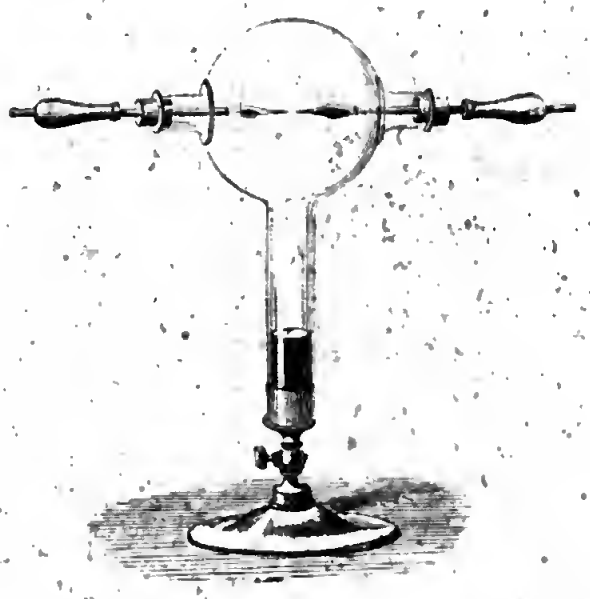
l'acide carbonique qu'il renferme se change alors en oxyde de carbone en produisant un abaissement de température considérable.

Les hydracides sont, en général, sans action sur l'acide carbonique.

L'acide sulfhydrique le décomposerait sans doute à une haute température en agissant par l'hydrogène qu'il contient.

§ 339. La composition de l'acide carbonique peut facilement s'établir à l'aide de la synthèse. On prend à cet effet un ballon à trois tubulures rempli d'oxygène pur et sec, on engage dans les deux tubulures latérales qui se correspondent deux tiges métalliques terminées chacune par une sorte de porte-crayons qui sert à pincer un fragment de charbon pur, du diamant par exemple (*fig.* 117). En faisant communiquer les extrémités de ces tiges avec

Fig. 117.



les deux pôles d'une pile, le charbon s'enflamme et finit par disparaître. Lorsque l'opération est terminée et que l'appareil a repris la température ambiante, on trouve que l'acide carbonique qui a pris naissance occupe exactement le même volume que l'oxygène qui a servi à le former. Ce résultat une fois constaté, la composition de l'acide carbonique s'en déduit d'une manière fort simple.

En effet, si de la densité..... 1,529 de l'acide carbonique
on retranche la densité..... 1,106 de l'oxygène,

il reste..... 0,423 qui représente le poids

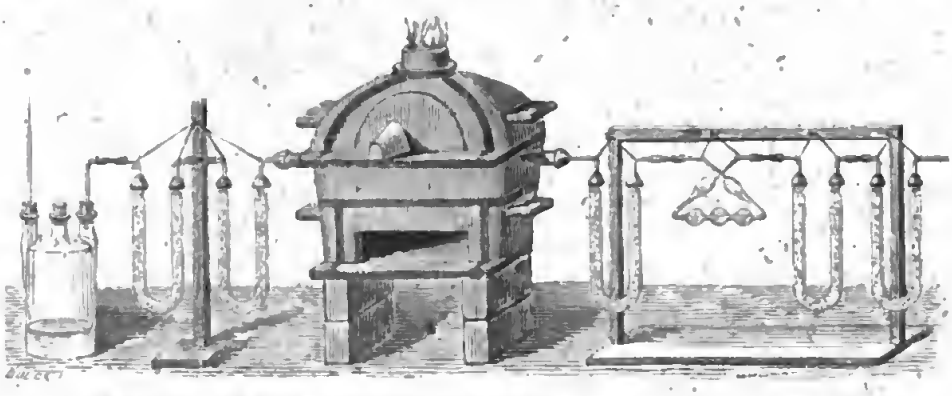
de la vapeur de carbone qui entre dans la composition de l'acide carbonique. On déduit de là, pour la composition en poids de l'acide carbonique,

Carbone	27,27
Oxygène	72,73
	100,00

On peut arriver d'une manière plus rigoureuse à cette détermination à l'aide de la méthode des pesées, les poids pouvant être évalués avec beaucoup plus d'exactitude que les volumes.

Cette méthode, que l'on doit à MM. Dumas et Stas, consiste à chauffer au rouge un tube de porcelaine qu'on engage dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère, après y avoir introduit une petite nacelle en platine contenant des fragments de diamant dont on a préalablement déterminé le poids (*fig.* 118). On dispose à la

Fig. 118.



suite du tube de porcelaine un tube en verre réfractaire, recouvert d'un clinquant, qu'on remplit d'oxyde noir de cuivre, puis une série d'appareils destinés à arrêter, les uns la petite quantité de vapeur d'eau qui pourrait être entraînée par les gaz, les autres l'acide carbonique formé.

L'appareil étant disposé de la sorte, on fait arriver sur le diamant rougi de l'oxygène pur et desséché qui se transforme en acide carbonique; si la totalité ne passait pas à cet état, s'il se formait une petite quantité d'oxyde de carbone, ce gaz, en traversant la colonne d'oxyde de cuivre incandescente, se trouverait ramené à l'état d'acide carbonique.

Digitized by Google

Les gaz, à leur sortie, traversant les tubes renfermant la ponce imbibée d'acide sulfurique, se dépouilleront de la vapeur aqueuse qu'ils contiennent; en passant à travers les tubes qui contiennent la potasse caustique, ils y déposeront leur acide carbonique. Comme ce dernier se trouve mélangé d'oxygène libre, ce gaz étant à dessein employé en excès, on comprend que celui-c pourrait se saturer de vapeur aqueuse en traversant la dissolution alcaline, ce qui amènerait une perte. Pour faire disparaître cet inconvénient, on fait suivre le tube à potasse d'un tube en U renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique qui retiendra cette petite quantité de vapeur d'eau. L'expérience étant terminée, on pèse le système des tubes qui ont servi à opérer la condensation de l'acide carbonique, après avoir toutefois balayé l'oxygène qui remplit les appareils par un courant d'air sec, afin de rétablir les conditions primitives. L'augmentation de poids qu'ils auront subie représentera nécessairement la quantité d'acide carbonique formé.

On trouve ainsi que 1 gramme de carbone pur fournit, par sa complète combustion, $3^{gr},666$ d'acide carbonique, d'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

Carbone.....	27,27
Oxygène.....	72,73
	100,00

Résultat qui coïncide avec celui que nous avons déduit de l'expérience précédente.

§ 340. L'acide carbonique se rencontre dans la nature soit libre, soit à l'état de combinaison. L'atmosphère en renferme de petites quantités; toutes les eaux naturelles en contiennent des proportions plus ou moins considérables. Certaines sources en renferment même des quantités assez fortes : telles sont celles de Valz dans l'Ardèche, et de Carlsbad en Bohême. Les volcans en vomissent en outre des masses considérables.

Les combustions vives ou lentes, les diverses fermentations, la respiration des animaux constituent encore autant de sources d'acide carbonique. Néanmoins sa proportion dans l'atmosphère ne varie qu'entre des limites fort restreintes et ne dépasse jamais les $\frac{6}{10000}$ de son volume, ce qui tient à ce qu'à côté des causes qui

en déterminent la production, il en existe d'autres qui tendent à en opérer la destruction. Tel est le rôle que jouent les parties vertes des plantes qui décomposent l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère pour s'assimiler le carbone et rejeter l'oxygène. De même une foule d'animaux aquatiques absorbent cet acide carbonique et le fixent.

L'acide carbonique communique à l'eau la faculté de dissoudre beaucoup de matières salines sur lesquelles elle n'exerce aucune action à l'état de pureté. C'est ainsi que les eaux chargées de ce gaz deviennent susceptibles de dissoudre beaucoup de phosphates, de carbonates et de silicates insolubles, et de les faire pénétrer par l'intermédiaire des racines dans l'économie végétale.

OXYDE DE CARBONE. Éq. = 14 ou 175,0.

§ 341. Ce composé, dont on doit la découverte à Priestley, s'obtient, ainsi que l'acide carbonique, par l'union directe de l'oxygène et du carbone. Il prend naissance dans la combustion du charbon toutes les fois que ce corps se trouve en excès relativement à l'oxygène. Ce gaz se forme encore, ainsi que nous l'avons vu précédemment, lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique sec sur du charbon disposé dans un tube de porcelaine dont on élève la température au rouge.

Quand l'air arrive à la partie inférieure d'un haut fourneau, son oxygène se change intégralement en acide carbonique, mais celui-ci se transforme bientôt au contact du charbon incandescent en oxyde de carbone; le courant gazeux entraîne donc nécessairement avec lui de grandes quantités de charbon qui brûle sans produire d'effet utile.

Au lieu de préparer l'oxyde de carbone en faisant passer de l'acide carbonique sur du charbon incandescent, ce qui exige un appareil d'un assez grand développement, il est préférable de faire un mélange intime de poussier de charbon et de marbre pulvérisé qu'on chauffe dans une cornue de terre. Le carbonate de chaux se décompose au rouge en laissant dégager son acide carbonique qui, rencontrant, à mesure qu'il se forme, du charbon porté à une température élevée, se décompose en se transformant en oxyde de carbone. On recueille ce dernier sur la cuve à eau dans des éprouvettes remplies de ce liquide.

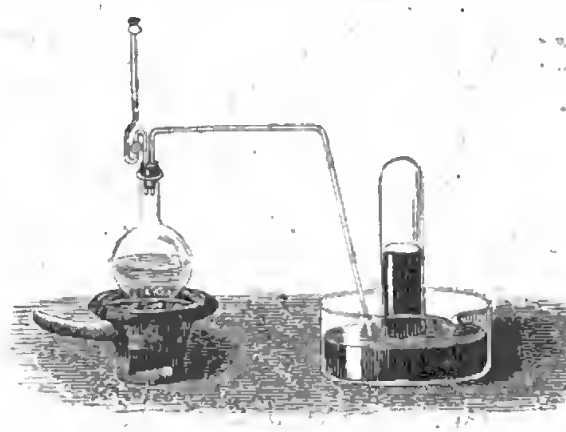
L'oxyde de carbone peut aussi s'obtenir en chauffant un excès

de charbon avec un oxyde d'une difficile réduction, tel que l'oxyde de zinc par exemple. On a dans ce cas

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

On peut encore se procurer l'oxyde de carbone, et cette fois plus facilement, en chauffant 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré, soit avec 1 partie d'acide oxalique cristallisé, soit avec 1 partie de sel d'oseille ou bioxalate de potasse (*fig.* 119). A peine

Fig. 119.



la température du mélange a-t-elle dépassé 100 degrés, que le dégagement du gaz commence. L'acide oxalique, dont nous faisons usage dans cette réaction, ne peut exister qu'en combinaison, soit avec l'eau, soit avec les bases; vient-on à l'en priver, il se dédouble immédiatement en oxyde de carbone et acide carbonique qui se dégagent à volumes égaux. L'acide sulfurique concentré, que nous faisons intervenir, n'a donc d'autre but que de s'emparer de ces corps et de provoquer le dédoublement de l'acide oxalique.

La réaction s'exprime au moyen des équations suivantes :

$$C^2O^3,\ 3\,HO + n\,SO^3,\ HO = n\,(SO^3,\ HO) + 3\,HO + CO + CO^2,$$
$$2\,C^2O^3,\ KO + n\,SO^3,\ HO = SO^3,\ KO + (n-1)\,(SO^3,\ HO) + 2\,CO + 2\,CO^2.$$

Si l'on dirige le mélange des gaz ainsi produits dans un flacon de lavage contenant une liqueur alcaline, soit une lessive de potasse, soit un lait de chaux, le gaz carbonique se trouvera retenu tout entier; on ne recueillera dès lors que de l'oxyde de carbone pur.

On doit enfin à M. Fownes un procédé de préparation de l'oxyde de carbone, qui permet d'obtenir ce gaz très-abondamment et dans

un grand état de pureté. Il consiste à décomposer le cyanoferrure de potassium (prussiate jaune de potasse) par l'acide sulfurique concentré.

On doit employer pour 1 partie de cyanoferrure 3 parties d'acide sulfurique, introduire ce mélange dans un matras, et élever notablement la température pour que le dégagement se manifeste: l'action se continue au moyen de quelques charbons. On obtient pour résidu des sulfates de potasse, de fer et d'ammoniaque, mêlés d'une substance connue sous le nom de *bleu de Prusse*, dont nous apprendrons plus tard à connaître la composition.

§ 342. L'oxyde de carbone est un gaz incolore, dépourvu de saveur et d'odeur, entièrement neutre, peu soluble dans l'eau, ne pouvant entretenir la combustion, mais brûlant au contact de l'air par l'approche d'un corps en combustion avec une flamme bleue tout à fait caractéristique en se transformant en acide carbonique. Si l'on approche un corps enflammé de l'orifice d'un flacon contenant un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'oxyde de carbone, celui-ci détone faiblement en passant tout entier à l'état d'acide carbonique.

La chaleur et l'électricité sont sans action sur ce gaz. Sa densité est de 0,967. Un litre de ce gaz pèse par conséquent $1^{gr},256$.

Soumis à l'action d'un froid très-intense et d'une pression considérable, on n'a pu jusqu'à présent déterminer sa liquéfaction.

Non-seulement l'oxyde de carbone ne saurait entretenir la vie des animaux, en ce qu'il ne peut leur fournir l'oxygène nécessaire à l'accomplissement des phénomènes de la respiration, mais en outre il est vénéneux. C'est lui qui paraît jouer le principal rôle dans l'asphyxie causée par le charbon. Il résulte, en effet, des expériences de M. Leblanc, qu'un animal peut vivre quelque temps dans une atmosphère renfermant 25 pour 100 de son volume d'acide carbonique, tandis qu'il périt très-rapidement dans une atmosphère qui ne renferme que 1 à $1\frac{1}{2}$ pour 100 d'oxyde de carbone. Cette propriété délétère de l'oxyde de carbone explique les maux de tête, les vertiges et même l'asphyxie qui peuvent se produire lorsqu'on se trouve placé dans un espace où sont ramenés les produits de la combustion fournis par un poêle ou par une cheminée.

§ 343. L'oxyde de carbone réduit un grand nombre d'oxydes métalliques à la manière de l'hydrogène. Ce gaz joue, par consé-

quent, un rôle important dans les arts métallurgiques, et notamment dans l'extraction du fer.

Le chlore et l'oxyde de carbone, mélangés à volumes égaux et exposés à l'action de la lumière solaire, se combinent et forment un composé représenté par la formule

$$CO, Cl,$$

qui ne diffère de l'acide carbonique qu'en ce que 1 équivalent d'oxygène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de chlore. On désigne ce produit sous le nom d'*acide chloroxycarbonique*.

C'est un gaz incolore, d'une odeur suffocante; il provoque le larmoiement, rougit le tournesol et éteint les corps en combustion. Sa densité est de 3,399. Un litre de ce gaz pèse par conséquent 4gr, 415. Les métaux le décomposent au rouge, s'emparent de son chlore et mettent l'oxyde de carbone en liberté. Les oxydes le décomposent également en formant des chlorures; ici ce n'est pas de l'oxyde de carbone qui se dégage, mais de l'acide carbonique.

L'eau le décompose rapidement en produisant des acides chlorhydrique et carbonique. La réaction s'exprime par l'équation

$$CO, Cl + HO = CO^2 + ClH.$$

Le gaz chloroxycarbonique absorbe l'ammoniaque sèche avec une avidité considérable, en donnant une masse blanche qui n'est autre qu'un mélange de sel ammoniac et d'urée; c'est ce qu'explique l'équation suivante:

$$C^2O^2, Cl^2 + 4AzH^3 = 2(ClH, AzH^3) + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

Lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbone à travers une dissolution de sous-chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique, le gaz est absorbé rapidement et en quantités considérables. La dissolution saturée d'oxyde de carbone peut être étendue d'eau, même en forte proportion, sans qu'il y ait de dégagement de gaz et de précipitation de sous-chlorure de cuivre. L'ébullition ni le vide n'expulsent le gaz.

Les divers sels cuivreux dissous dans l'ammoniaque absorbent l'oxyde de carbone en forte proportion à la manière de la dissolution précédente.

Le potassium absorbe l'oxyde de carbone à l'aide d'une douce chaleur et forme un composé verdâtre en perdant son éclat métallique.

L'eau dissout la combinaison en dégageant un gaz inflammable. La dissolution, qui est d'un jaune rougeâtre, devient plus pâle par l'évaporation, elle est fort alcaline et laisse déposer, soit à une douce chaleur, soit spontanément, de longues aiguilles jaunes de croconate de potasse; les eaux mères renferment de l'oxalate. Ces deux sels résultent de la décomposition par l'eau de la matière rougeâtre qu'on désigne sous le nom de rhodizonate de potasse:

$$\underbrace{C^7O^7,\ 2K}_{\text{Rhodizonate de potasse.}} + 2HO = \underbrace{C^5O^4,\ KO}_{\text{Croconate de potasse}} + \underbrace{C^2O^3,\ KO}_{\text{Oxalate de potasse.}} + 2H.$$

§ 344. La composition de l'oxyde de carbone s'établit au moyen de l'eudiomètre.

En effet, si l'on introduit dans l'eudiomètre	100^{cc} d'oxyde de carbone,
	+ 100^{cc} d'oxygène,
ce qui forme un total de.....	200^{cc}
on trouve, après le passage de l'étincelle.....	150^{cc} pour résidu.
Traité par la potasse, ce résidu se réduit à.....	50^{cc} formés par de l'oxyg. pur.
La potasse a donc absorbé.....	100^{cc} d'acide carbonique.

Or, nous avons vu précédemment que

100 vol. acide carb. renferment 100 vol. d'oxyg. + 50 vol. vap. C.

Il suit de là que

100 vol. oxyde de carb. renferm. 50 vol. d'oxyg. + 50 vol. vap. C,

ou

1 vol. oxydé de carb. = $\frac{1}{2}$ vol. oxyg. + $\frac{1}{2}$ vol. vap. C.

En poids, ce composé renferme:

Carbone.....	42,86
Oxygène.....	57,14
	100,00

CHAPITRE VINGT-DEUXIÈME.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Combinaisons du carbone avec l'hydrogène. — Considérations générales sur la production des carbures d'hydrogène. — Hydrogène protocarboné ou gaz des marais. — Production de ce gaz dans les eaux stagnantes; sa présence dans les houillères. — Grisou. — Propriétés physiques et chimiques de l'hydrogène protocarboné. — Préparation du gaz pur au moyen de la distillation de l'acide acétique en présence d'un excès de base alcaline. — Composition. = Hydrogène bicarboné; propriétés; action de l'oxygène, du chlore, du brome, de l'iode. — Préparation au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique. = Propylène. — Butylène, amylène et paramylène. — Oléène et élaène. — Caprylène. — Cétène.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 345. On n'a pu jusqu'à présent combiner directement le carbone avec l'hydrogène, néanmoins ces deux corps forment des composés nombreux. Les uns sont gazeux à la température ordinaire, les autres liquides; d'autres, enfin, affectent l'état solide. Toutes les fois que l'on soumet à l'action de la chaleur une matière organique contenant de l'hydrogène et du carbone en proportions considérables et peu d'oxygène, celle-ci se décompose en laissant dégager de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène, dont la nature varie avec la température et les circonstances dans lesquelles s'accomplit l'expérience. La nature nous en offre également un grand nombre : ainsi l'huile de naphte, l'essence de térébenthine et plusieurs autres huiles essentielles sont des combinaisons définies de carbone et d'hydrogène.

On peut, à l'aide de deux réactions fort simples et remarquables par leur généralité, se procurer un grand nombre de carbures d'hydrogène, ainsi que nous allons le démontrer.

§ 316. Dans la partie de ce Traité où nous tracerons l'histoire des matières organiques, nous verrons qu'il existe un certain nombre de substances qu'on désigne sous le nom générique d'*alcools*, pour indiquer les analogies manifestes qu'elles présentent avec l'alcool qu'on retire du vin par la distillation. Ces substances présentent une composition telle, qu'on peut les représenter par la formule générale suivante :

$$C^m H^{m+2} O^2,$$

m étant un nombre entier pair. Si nous faisons successivement $m = 2 = 4 = 6 = 8 = 10$, etc., nous aurons la série des combinaisons

$C^2 H^4 O^2$, alcool méthylique,
$C^4 H^6 O^2$, alcool vinique,
$C^6 H^8 O^2$, alcool propylique,
$C^8 H^{10} O^2$, alcool butyrique,
$C^{10} H^{12} O^2$, alcool amylique,
$C^{12} H^{14} O^2$, alcool caproïque,
etc., etc.,
$C^{32} H^{34} O^2$, alcool éthalique ou cétique,

dont la seconde représente, par exemple, l'alcool vinique, l'alcool ordinaire. Or, si nous examinons la formule qui représente la composition de ce corps, nous voyons qu'on peut la dédoubler de la manière suivante :

$$C^4 H^6 O^2 = C^4 H^4 + 2\,HO.$$

Si donc on fait agir sur cet alcool une substance très-avide d'eau, douée d'une affinité puissante pour ce liquide, on provoquera, sous l'influence de cette affinité même, une véritable combustion au sein de la molécule de l'alcool. Le corps qu'on fait intervenir s'emparera de l'eau qu'il aura formée, tandis que le composé

$$C^4 H^4,$$

devenu libre, se dégagera sous forme de gaz. Il suffit, en effet, comme nous le verrons bientôt, de faire agir sur l'alcool ordinaire un excès d'acide phosphorique anhydre, ou d'acide sulfurique au maximum de concentration pour donner naissance à ce composé. Si nous remplaçons maintenant l'alcool vinique par un alcool quel-

conque de cette série, nous produirons nécessairement une combinaison analogue; c'est ainsi qu'avec le composé

$$C^{10}H^{12}O^{2},$$

qu'on trouve en proportions plus ou moins considérables dans les eaux-de-vie de grains et de pommes de terre, on obtient le composé

$$C^{10}H^{10}.$$

§ 347. Lorsqu'on met un acide organique volatil en présence d'une base puissante, telle que la baryte ou la chaux, à la température ordinaire les deux corps s'unissent et produisent un sel. Mais vient-on à diriger les vapeurs de cet acide sur ces mêmes bases disposées dans un tube de porcelaine qu'on chauffe au rouge sombre, on voit apparaître de nouveaux phénomènes. En effet, à cette température élevée le sel, qui se forme à froid, ne saurait se maintenir, il tend à se produire un nouvel équilibre sous l'influence duquel vont naître des composés plus simples et par conséquent plus stables. Or, de tous les composés possibles dans cette circonstance, celui qui présente le plus de stabilité sans contredit est l'acide carbonique. L'oxygène de l'acide volatil prendra donc à la matière organique une quantité de carbone nécessaire pour former cet acide carbonique qui se portera sur la base alcaline, tandis que le reste du carbone engendrera, par son union avec la totalité de l'hydrogène, une combinaison définie qui se dégagera.

Considérons, par exemple, l'acide acétique

$$C^{4}H^{4}O^{4};$$

en appliquant à ce corps les règles que nous venons d'énoncer, nous aurons

$$C^{4}H^{4}O^{4} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + C^{2}H^{4}.$$

Si donc nous représentons la composition des différents acides volatils par la formule générale

$$C^{m}H^{n}O^{4},$$

m et *n* étant des nombres pairs, nous aurons

$$C^{m}H^{n}O^{4} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + C^{m-2}H^{n}.$$

§ 348. On comprendra sans peine qu'avec de semblables modes

de production, le nombre des composés formés par le carbone et l'hydrogène doive être très-considérable. Les composés obtenus par ces méthodes ne forment pourtant qu'une fraction assez faible des carbures d'hydrogène connus, il me suffira pour cela de vous rappeler que la nature nous offre des carbures d'hydrogène très-variés, qu'il s'en produit dans la destruction spontanée des matières animales et végétales, ainsi que par la décomposition qu'éprouvent ces mêmes matières lorsqu'on les soumet à la distillation.

Parmi ces différents composés, les plus simples sont ceux qui présentent le plus de stabilité; néanmoins tous peuvent se décomposer sous l'influence de températures très-élevées. Qu'on fasse, en effet, passer un carbure d'hydrogène sous forme gazeuse à travers un tube de porcelaine incandescent, une portion du carbone se déposera sur les parois du tube, tandis qu'il se dégagera de l'hydrogène mêlé d'un carbure plus riche en hydrogène que le carbure primitif. Tel est le résultat que nous a fourni l'essence de térébenthine, tel est le résultat qu'on observe dans la préparation du gaz de l'éclairage.

On comprend dès lors l'impuissance dans laquelle nous sommes de pouvoir engendrer le moindre carbure d'hydrogène par l'union directe des deux éléments qui les constituent.

Bien que le nombre des carbures d'hydrogène soit très-considérable, nous ne décrirons néanmoins pour le moment, d'une manière complète, que deux de ces composés, savoir, l'hydrogène protocarboné, qu'on désignait autrefois sous le nom de *gaz des marais*, et l'hydrogène bicarboné, connu sous le nom de *gaz oléfiant*; nous réservant de tracer l'histoire détaillée des autres à l'époque où nous nous occuperons de l'étude des matières organiques auxquelles la plupart se trouvent étroitement liés.

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ (GAZ DES MARAIS).

Éq. = 16 ou 200,0.

§ 349. Ce gaz est incolore et complétement insoluble dans l'eau. Sa densité est de 0,559. Un litre de ce gaz pèse par conséquent $0^{gr},727$. Son pouvoir réfringent est de 1,504. Il est exempt de saveur et d'odeur et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Respiré pendant quelque temps à l'état de mélange avec environ

10 fois son volume d'air, il détermine un serrement des tempes assez douloureux qui se dissipe aussitôt qu'on se soustrait à son action. Une température très-élevée le réduit en ses deux éléments; il en est de même d'une série d'étincelles électriques. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme pâle; mêlé d'oxygène ou d'air, il détone fortement, soit par la chaleur, soit par l'étincelle électrique, en donnant naissance à de l'acide carbonique et à de l'eau.

§ 350. Le chlore agit énergiquement sur ce gaz, mais d'une manière différente, suivant qu'on fait intervenir la chaleur ou la lumière. Si l'on approche un corps enflammé de l'orifice d'une éprouvette contenant un mélange de chlore et de gaz des marais, il se produit de l'acide chlorhydrique, et du carbone se dépose contre les parois. Si l'on fait intervenir la lumière solaire, une action très-vive se manifeste, de l'acide chlorhydrique prend naissance, en même temps qu'il se produit presque toujours une violente détonation. Si l'on modère l'action en introduisant le chlore et le gaz des marais dans des flacons séparés qu'on relie l'un à l'autre par un tube de verre d'un petit diamètre engagé dans un bouchon qui sert à en fermer l'ouverture, le mélange se fait alors avec lenteur, le vase qui renferme le chlore occupant la partie inférieure, et l'on voit bientôt ruisseler, sur les parois de l'appareil, un liquide huileux dont la composition varie avec la durée de l'opération et les proportions respectives des gaz employés. Sous l'influence simultanée du chlore et de la lumière, le gaz des marais perd successivement les différentes molécules d'hydrogène qu'il renferme, échang ant cet élément contre un nombre égal de molécules de chlore; on obtient ainsi différents produits de substitution dont on peut exprimer la composition au moyen des formules suivantes :

$$C^2H^3Cl,$$
$$C^2H^2Cl^2,$$
$$C^2HCl^3,$$
$$C^2Cl^4,$$

et qui correspondent tous à la substance primitive

$$C^2H^4.$$

Nous rencontrerons des exemples fréquents de ces phénomènes

de substitution, lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières organiques.

Si, au lieu d'employer des gaz desséchés comme dans l'expérience précédente, on fait intervenir l'eau, les choses se passent différemment : ce liquide éprouve, de la part du chlore, une décomposition lente, et l'on obtient tout à la fois de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone. Ces réactions peuvent s'expliquer à l'aide des équations suivantes :

$$C^2H^4 + Cl^8 + 4HO = 8ClH + 2CO^2,$$
$$C^2H^4 + Cl^6 + 2HO = 6ClH + 2CO.$$

On comprend dès lors que, si l'on emploie des proportions intermédiaires de ces gaz, on obtiendra tout à la fois de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Le brome n'attaque que très-difficilement le gaz des marais, même au soleil. L'iode n'exerce aucune action sur lui.

Les perchlorures de soufre, d'antimoine et de phosphore ne l'altèrent pas, même à chaud; il en est de même du mélange d'acides sulfurique et azotique au maximum de concentration.

§ 351. La composition du gaz des marais peut s'établir facilement à l'aide de l'eudiomètre. Supposons, en effet, qu'on introduise dans cet appareil

	100^{cc} de gaz des marais
	$+ 300^{cc}$ d'oxygène,
ce qui fait un total de.....	400^{cc}
il reste.....	200^{cc} après le passage de l'étincelle électrique.

Si l'on agite, avec de la potasse caustique, ce résidu gazeux qui se compose de l'excès de l'oxygène et de l'acide carbonique formé, il reste

	100^{cc} d'un gaz qui est de l'oxygène pur.
Il s'est donc produit..	100^{cc} d'acide carbonique.
Or.....	100^{cc} d'acide carbonique renferment 50^{cc} de vap. de carb. + 100^{cc} d'oxyg.

Les 100 centimètres cubes de gaz des marais renferment donc 50 centimètres cubes de vapeur de carbone. Or, comme il reste 100 centimètres cubes d'oxygène et qu'il en entre 100 centimètres

cubes dans l'acide carbonique produit, il s'ensuit que, puisqu'on en a introduit 300 centimètres cubes dans l'eudiomètre, il y en a 100 qui ont servi à former de l'eau et qui ont nécessairement absorbé 200 centimètres cubes d'hydrogène.

Il résulte de là que

$$100^{cc} \text{ gaz des marais} = 50^{cc} \text{ vap. de carb.} + 200^{cc} \text{ hydrog.}$$

ou, en divisant par 100,

$$1 \text{ vol. gaz des marais} = \tfrac{1}{2} \text{ vol. vap. de carb.} + 2 \text{ vol. hydrog.}$$

Or si à la demi-densité de la vapeur de carbone.....	0,423
on ajoute 2 fois la densité de l'hydrogène.....	0,138
on trouve le nombre.....	0,561

qui se confond avec la densité trouvée par l'expérience.

La formule

$$C^2H^4$$

représente donc 4 volumes.

En poids, le gaz des marais renferme :

Carbone.....	75
Hydrogène.....	25
	100

§ 352. Ce gaz se forme au fond des eaux stagnantes par la décomposition spontanée des débris organiques qui s'y trouvent : il suffit (*fig.* 120) d'agiter la vase pour que ce gaz se dégage, mélangé d'une certaine quantité d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique.

Fig. 120.

On peut le débarrasser facilement de l'oxygène et de l'acide carbonique, mais on ne peut le séparer de l'azote.

On observe dans certaines localités des dégagements presque continuels de ce gaz, qu'on utilise pour la cuisson des briques, de

la chaux, ainsi que pour différents usages domestiques. On en trouve au pied des Apennins, près d'Agrigente en Sicile. Le gaz s'y dégage accompagné d'une matière boueuse imprégnée de sel marin. On donne à ces volcans boueux le nom de *Salzes*. On cite l'existence de semblables sources en Angleterre près de Lancastre et de Bosely, en Perse, en Crimée, à Java, au Mexique. On en rencontre de grandes quantités autour de la mer Caspienne, et notamment aux environs de Bakou, où elles sont l'objet de la superstition des Indous de la secte des Guèbres.

Certaines houilles en renferment. Il y est plus ou moins fortement comprimé, et s'en échappe avec sifflement, même longtemps après que la tonne est parvenue au jour.

Il se trouve également dans certains échantillons de sel gemme, d'où il se sépare lorsqu'on le dissout dans l'eau, en faisant entendre une décrépitation.

Ce gaz se produit spontanément dans les mines de houille.

Comme il est plus léger que l'air, il tend à s'accumuler dans les parties supérieures des travaux ; il arrive souvent alors qu'en se mêlant à l'air des galeries il donne naissance à des mélanges explosifs qui s'enflamment par l'approche d'un corps allumé. Ces détonations sont quelquefois très-violentes, et il arrive fréquemment qu'elles occasionnent la mort d'un grand nombre d'ouvriers. Ceux-ci donnent au gaz des houillères le nom de *grisou*.

Pour purifier l'atmosphère des galeries qui renferment du grisou, les ouvriers mineurs y mettaient autrefois le feu, se glissant à plat ventre, en tenant à la main une longue perche à l'extrémité de laquelle était fixée une torche et avançant graduellement jusqu'à ce que la détonation se fût produite.

Cette méthode présentant toujours un danger plus ou moins considérable, Davy eut l'heureuse idée d'imaginer une lampe qui porte son nom, et qu'on appelle encore *lampe de sûreté*. Le principe de cet appareil est le suivant.

Lorsqu'on abaisse une toile métallique à mailles très-serrées sur la flamme du gaz ordinaire de l'éclairage ou d'une bougie, le gaz non brûlé peut bien s'échapper à travers les mailles de la toile, mais il ne prend pas feu ; il s'ensuit qu'en l'abaissant graduellement jusqu'à l'origine de la flamme, on finira par l'éteindre complétement en raison du refroidissement qu'on lui imprime. Si

donc on prend une lanterne ordinaire dont toutes les issues par lesquelles l'air peut entrer ou sortir soient fermées par des toiles métalliques à mailles très-serrées, le mélange détonant qui arrivera dans l'intérieur de la lanterne pourra bien s'enflammer, mais la flamme ne pouvant se faire jour au dehors, s'éteindra nécessairement en traversant les espaces étroits que présente la toile métallique qui seuls lui permettent de communiquer avec l'air extérieur. De tous les appareils dont on puisse faire usage, le plus simple est sans contredit celui qui consiste en une lampe à huile ordinaire dont la flamme se trouve enveloppée par une cheminée formée d'une toile métallique. Mais cette lampe ne donnant qu'une quantité de lumière insuffisante pour le travail des ouvriers, on a apporté à sa construction une modification (*fig.* 121) qui consiste à remplacer la cheminée précédente par un tube de verre muni, dans une de ses parties, d'un réflecteur métallique, et terminée par un tuyau de toile métallique. On se met de la sorte à l'abri des accidents, tout en augmentant la quantité de lumière nécessaire au travail de la mine.

Fig. 121.

§ 353. On a pendant longtemps cherché des moyens capables de fournir le gaz des marais. Ce gaz prend naissance dans la distillation des matières organiques il est vrai, mais il est toujours accompagné d'autres produits gazeux qui le souillent et dont on ne saurait le débarrasser entièrement.

M. Dumas a fait connaître, dans ces derniers temps, un procédé facile et sûr qui permet d'obtenir ce gaz dans un état de pureté parfaite.

Il suffit, pour l'obtenir, de chauffer, ainsi que nous l'avons dit § 347, de l'acide acétique ou mieux de l'acétate de soude avec un mélange de potasse et de chaux, qui présente un grand avantage sur la potasse caustique en ce qu'il est beaucoup moins fusible que cette substance et qu'il permet à la réaction de s'accomplir

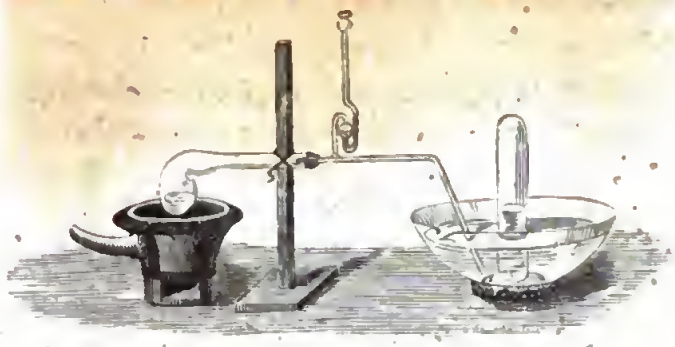
plus facilement. Celle-ci peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$C^4H^4O^4 + (KO + CaO) = CO^2, KO + CO^2, CaO + C^2H^4.$$

On voit en définitive que, toutes les fois que sous une influence quelconque on pourra retrancher de l'acide acétique les éléments de l'acide carbonique, on donnera naissance au gaz des marais.

L'expérience se fait en introduisant le mélange dans une cornue de verre (*fig.* 122) munie d'un tube propre à recueillir les gaz.

Fig. 122



dont on élève la température jusqu'à 350 à 400 degrés. Le gaz peut être recueilli sur la cuve à eau en raison de sa faible solubilité dans ce liquide.

Lorsque nous nous occuperons des alcools et des éthers, nous verrons qu'il existe une série de carbures d'hydrogène qui ne diffèrent du gaz des marais que par l'addition d'une ou plusieurs molécules du carbure C^2H^2, desquels on peut faire dériver les divers alcools, et qui possèdent des propriétés très-dignes d'intérêt.

HYDROGÈNE BICARBONÉ. Éq. = 28 ou 350,0.

§ 354. Ce composé prend toujours naissance dans la décomposition ignée des matières organiques riches en carbone, et particulièrement des résines, des matières grasses et de la houille; c'est lui qui constitue la partie lumineuse du gaz de l'éclairage.

On l'obtient facilement et en grande abondance dans un état de pureté parfaite, en chauffant une partie en poids d'alcool avec 4 à 6 parties d'acide sulfurique concentré.

L'alcool, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^4H^6O^2,$$

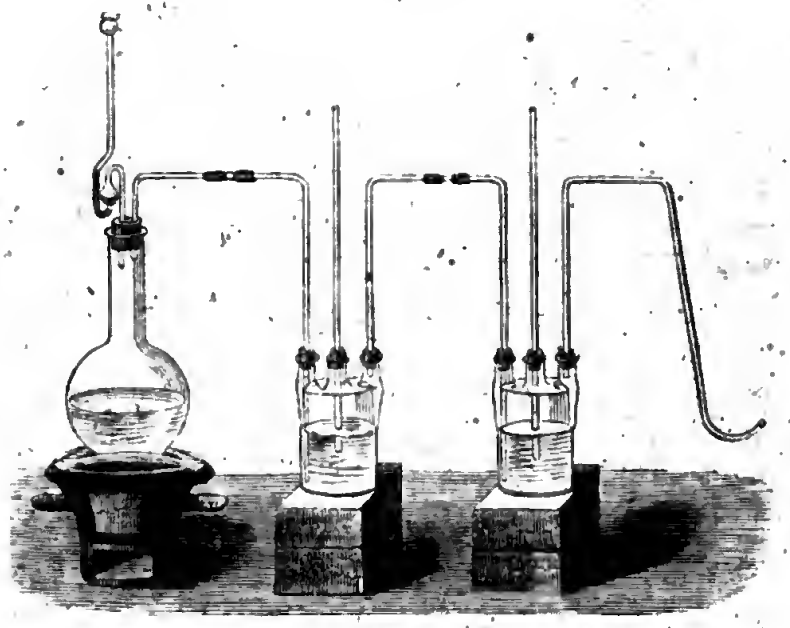
peut se dédoubler en

$$C^4H^4 + 2HO.$$

L'acide sulfurique, par son contact avec l'alcool, produit cette séparation vers la température de 175 à 180 degrés, dès lors l'hydrogène bicarboné mis en liberté se dégage. Mais à mesure que l'alcool se détruit, le point d'ébullition du mélange s'élève, et bientôt une partie de l'hydrogène bicarboné décompose l'acide sulfurique en produisant des acides sulfureux et carbonique qui le souillent en s'y mêlant. A la fin de l'opération, il se produit un boursouflement considérable, et l'on obtient un dépôt de charbon.

Pour faire cette opération, on introduit l'alcool dans un ballon de verre (*fig.* 123) et l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré

Fig. 123.



par petites portions, en agitant chaque fois afin d'éviter une trop brusque élévation de température. Lorsque la quantité d'acide sulfurique nécessaire a été ajoutée, on chauffe légèrement le ballon jusqu'à ce que l'ébullition se manifeste. Afin de débarrasser le gaz des produits étrangers qui se forment en même temps, on le fait passer à travers des flacons qui renferment, le premier une dissolution de potasse, le second de l'acide sulfurique concentré, le premier arrêtant les acides sulfureux et carbonique, le

second les vapeurs d'éther; le gaz ainsi purifié est reçu sur la cuve à eau dans des éprouvettes ou des flacons remplis de ce liquide. On arrête l'opération dès qu'il apparaît des vapeurs blanches et que le boursouflement se manifeste.

On doit à MM. Wöhler une modification très-simple qui permet de régulariser l'opération et d'éviter le boursouflement qui se manifeste toujours à la fin de la réaction. Celle-ci consiste dans l'addition d'une certaine quantité de sable fin aux matières qui servent à la production du gaz. A l'aide de cette modification, le dégagement du gaz se fait jusqu'à la fin avec une régularité parfaite.

Suivant Ebelmen on obtient un produit très-pur en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 4 parties d'acide borique fondu, réduit en poudre fine, avec 1 partie d'alcool absolu; le gaz pour être purifié n'a besoin que d'un lavage à l'eau. Quand on fait usage de cette méthode, il faut éviter l'obstruction des tubes par une certaine quantité d'acide borique que le gaz entraîne toujours; on remédie facilement à cet inconvénient en employant des tubes très-larges.

§ 355. Ainsi préparé, l'hydrogène bicarboné est un gaz incolore, insipide, doué d'une légère odeur empyreumatique. Sa densité, déterminée par l'expérience, est de 0,985. Un litre de ce gaz pèse, par conséquent, 1gr,274. Une chaleur intense le décompose en charbon, hydrogène et gaz des marais. L'électricité produit le même effet. Au moyen d'une pression de plusieurs atmosphères et du froid considérable produit par le bain d'acide carbonique solide et d'éther, on en opère la liquéfaction. On obtient de la sorte un liquide incolore, très-mobile et très-réfringent.

Digitized by Google

Table représentant, d'après Faraday, la tension de vapeur de l'hydrogène bicarboné liquide à diverses températures.

TEMPÉRATURES en degrés centigrades	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	ATMOSPHÈRES.
— 76°,1	4,60	— 42°,8	12,23
— 70,5	5,10	— 37,2	14,79
— 65,0	5,84	— 31,7	17,75
— 59,5	6,89	— 26,1	21,11
— 53,9	8,30	— 20,5	24,87
— 48,3	10,07	— 17,8	26,90

§ 356. Nous avons dit précédemment qu'une chaleur rouge décompose le gaz oléfiant en charbon et gaz des marais, l'équation suivante en rend parfaitement compte :

$$C^4H^4 = C^2 + C^2H^4.$$

Il suffit pour opérer cette décomposition de faire passer le gaz à travers un tube de porcelaine qu'on dispose horizontalement dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère.

L'hydrogène bicarboné s'enflamme au contact de l'air par l'approche d'un corps en ignition, et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Le gaz des marais donne, dans les mêmes circonstances, une flamme d'un éclat beaucoup moins vif. Il est très-facile de se rendre compte de cette différence.

En effet nous avons vu, § 96, que pour qu'une flamme fût éclairante, il était nécessaire qu'elle contînt en suspension des particules solides qui, portées à l'incandescence, fussent alors capables de rayonner une vive lumière. Or la proportion du carbone de l'hydrogène bicarboné étant double de celle que renferme le gaz des marais pour la même quantité d'hydrogène, on conçoit que, le nombre des particules solides étant plus considérable, la flamme doive posséder un plus grand éclat. Il ne faudrait pas néanmoins conclure de là qu'un gaz encore plus riche en carbone devrait donner une flamme plus lumineuse. Les corps fortement

chargés de carbone, tels que les huiles essentielles et les résines, donnent, en effet, des flammes rougeâtres et très-fuligineuses par suite de la masse du noir de fumée mis en liberté. Il ne suffit pas, en effet, qu'il existe du charbon en suspension dans l'intérieur d'une flamme pour qu'elle soit éclairante, il faut, en outre, que la chaleur développée par la combustion soit assez intense pour porter ce charbon à l'incandescence.

Mêlé d'oxygène ou d'air, il détone soit par l'étincelle électrique, soit par l'approche d'un corps en combustion. Si l'on introduit dans un flacon de 4 onces un mélange de 1 partie d'hydrogène bicarboné et de 3 parties d'oxygène, et qu'on approche du goulot un corps en ignition, il se produit une détonation violente qui détermine toujours la rupture du vase.

§ 357. Un mélange de chlore et d'hydrogène bicarboné brûle quand on l'enflamme; il se forme de l'acide chlorhydrique, et le carbone se dépose sur les parois du vase qui contient le mélange sous la forme d'une poussière noire très-fine. Quand, au lieu d'enflammer le mélange précédent, on l'expose à la lumière diffuse, les gaz disparaissent graduellement, et l'on voit se former une substance huileuse découverte par une association de chimistes hollandais, et qui, pour cette raison, est désignée sous le nom de *liqueur des Hollandais*; c'est cette dernière propriété qui a fait donner à l'hydrogène bicarboné le nom de *gaz oléfiant*. Si le gaz oléfiant et le chlore sont employés à volumes égaux, ils disparaissent complétement. La combinaison précédente est représentée par la formule

$$C^4H^4Cl^2 = 4 \text{ vol. de vapeur; elle bout à } 82^\circ,5.$$

Cette combinaison étant soumise à l'action du chlore donne une série de composés dérivés par substitution, entrevue par M. Laurent et étudiée avec le plus grand soin par M. Regnault. On peut représenter les différents termes de cette série par les formules

$C^4H^3Cl^3 =$	4 vol. de vapeur	bout à 115°,
$C^4H^2Cl^4 =$	id.	135°,
$C^4HCl^5 =$	id.	153°,
$C^4Cl^6 =$	id.	180°.

Si l'on traite ces divers composés par une dissolution alcoolique

de potasse, une réaction très-vive se manifeste, du chlorure de potassium se dépose, et l'on obtient une série de produits volatils, renfermant du chlore dont la composition est exprimée par les formules

C^4H^3Cl =	4 vol. vapeur	bout à	— 10°,
$C^4H^2Cl^2$ =	id.		+ 35°,
$C^4H\ Cl^3$ =	»		»
$C^4\ Cl^4$ =	id.		+ 122°.

et qui, comme on voit, correspondent au gaz oléfiant lui-même, dont ils ne diffèrent qu'en ce que l'hydrogène que renferme cette substance s'y trouve successivement remplacé par des quantités de chlore équivalentes.

Le brome absorbe l'hydrogène bicarboné rapidement et en quantités considérables, se décolore et produit une huile très-pesante, d'une odeur suave et éthérée analogue à la liqueur des Hollandais, et dont la composition est exprimée par la formule

$C^4H^4Br^2$ = 4 vol. de vap. bout à 130°.

Il résulte de mes expériences que le brome donne, de même que le chlore, en agissant sur ce produit, la série suivante :

$C^4H^3Br^3$ =	4 vol. vap.	bout à 185°,	densité =	2,567,
$C^4H^2Br^4$ =	id.	220°,	id. =	2,831,
$C^4H\ Br^5$ =	id.	vers 250°.	»	»

Ces composés se comportent à l'égard d'une dissolution alcoolique de potasse exactement de la même manière que les produits chlorés correspondants, ainsi que je m'en suis assuré; du bromure de potassium se sépare, et l'on obtient une série de dérivés du gaz oléfiant, n'en différant que par la substitution de quantités de brome équivalentes à l'hydrogène enlevé. La composition de ces produits est exprimée par les formules suivantes :

C^4H^3Br =	4 vol. vap.	bout à + 20°,	densité =	1,520,
$C^4H^2Br^2$ =	id.	96°,	id. =	2,196,
$C^4H\ Br^3$ =	id.	172°,	id. =	2,551,
$C^4\ Br^4$ =	id.	vers 220°,	id. =	2,87.

L'iode absorbe également ce gaz en grande quantité, soit sous l'influence d'une douce chaleur, soit sous l'influence de la lumière

solaire, en donnant un produit cristallisé qui correspond à la liqueur des Hollandais et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^4H^4I^2.$$

Une dissolution alcoolique de potasse dédouble ce produit à la manière des composés chlorés et bromés correspondants, et fournit un liquide très-volatil dont la composition est exprimée par la formule

$$C^4H^3I.$$

Dans cette circonstance, il se produit une altération beaucoup plus profonde que précédemment, et l'on obtient une quantité comparativement très-faible d'*iodure d'aldéhydène*.

L'acide sulfurique anhydre absorbe également le gaz oléfiant et donne une substance cristallisée. Nous reviendrons en détail sur ces différents produits lorsque nous nous occuperons de l'étude de l'alcool, auquel ils se rattachent d'une manière étroite.

§ 358. On analyse le gaz oléfiant à la manière du gaz des marais, en faisant détoner dans l'eudiomètre à mercure 1 volume de ce gaz avec un excès d'oxygène. La proportion d'acide carbonique et d'eau qui se sont formés et qu'il est facile d'apprécier, permet d'établir la composition du gaz.

Supposons qu'on introduise dans l'eudiomètre.....	100^{cc} gaz oléfiant
	+ 500^{cc} oxygène,
ce qui forme un total de.....	600^{cc}
Si nous faisons passer l'étincelle, il reste.....	400^{cc}
Si l'on agite avec de la potasse le résidu précédent, on a.....	200^{cc} qui est de l'oxyg. pur.
Le mélange renferme donc.....	200^{cc} d'acide carbonique.

Or 200^{cc} acide carb. = 100^{cc} vap. C + 200^{cc} oxygène.

Mais on avait employé 500^{cc} d'oxygène, 200^{cc} restent, 200^{cc} ont servi à former de l'acide carbonique.

Il a donc disparu.....	100^{cc} d'oxygène,
qui exigent.....	200^{cc} d'hydrogène pour former de l'eau.

On déduit de là que :

100 vol. gaz oléfiant = 100 vol. vap. C + 200 vol. hydr.,

ou, en divisant tout par 100,

1 volume gaz oléfiant = 1 volume vapeur C + 2 volumes hydr.

PROPYLÈNE. Éq. = 42 ou 525,0.

§ 359. En faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre les vapeurs des différents alcools supérieurs à l'alcool propylique et des différents acides supérieurs à l'acide propionique, j'ai découvert, concurremment avec MM. Hofmann et Reynolds, un gaz qui présentant une composition identique à celle du gaz oléfiant en diffère par la condensation de ses éléments.

Ce gaz, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^6H^6 = 4 \text{ vol. vap.},$$

donne avec le chlore et le brome des produits entièrement semblables à ceux que fournissent ces corps dans leur contact avec le gaz oléfiant; on obtient d'abord des chlorures et bromures de propylène qui correspondent à la liqueur des Hollandais chlorée et bromée ainsi qu'à leurs dérivés successifs, lesquels sous l'influence de la potasse alcoolique se changent en une série de dérivés par substitution du propylène lui-même, avec élimination de chlorure ou de bromure de potassium. En faisant agir successivement le chlore et la potasse alcoolique sur le propylène jusqu'à épuisement complet, j'ai pu me procurer deux séries parallèles qu'on peut formuler de la manière suivante :

$C^6H^6Cl^2$ =	4 vol. vap.	C^6H^5Cl =	4 vol. vap.
$C^6H^5Cl^3$ =	id.	$C^6H^4Cl^2$ =	id.
$C^6H^4Cl^4$ =	id.	$C^6H^3Cl^3$ =	id.
$C^6H^3Cl^5$ =	id.	$C^6H^2Cl^4$ =	id.
$C^6H^2Cl^6$ =	id.	$C^6H\,Cl^5$ =	id.
$C^6H\,Cl^7$ =	id.	$C^6\,Cl^6$ =	id.
$C^6\,Cl^8$ =	id.	»	»

Le brome fournit des résultats entièrement comparables.

L'iode et l'acide sulfurique anhydre donnent également avec le

propylène des produits semblables à ceux que forme le gaz oléfiant.

Par la réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine, M. Berthelot a vu se former un liquide volatil dont la composition est représentée par la formule

$$C^6H^5I,$$

et qui correspond à l'iodure d'aldéhydène.

On peut obtenir du propylène très-pur en faisant réagir, à l'aide de la chaleur, l'acide phosphorique anhydre, ou l'acide sulfurique concentré sur l'alcool propylique.

M. Berthelot l'a pareillement obtenu très-pur, soit en recueillant le gaz qui se forme dans l'action réciproque de la glycérine et de l'iodure de phosphore, soit en faisant réagir simultanément l'acide chlorhydrique et le mercure sur le propylène iodé,

$$C^6H^5I.$$

En effet, on a

$$C^6H^5I + ClH + 4\,Hg = C^6H^6 + Hg^2I + Hg^2Cl.$$

Avec le zinc et l'acide sulfurique on obtient un résultat semblable :

$$C^6H^5I + 2\,Zn + HO = C^6H^6 + ZnI + ZnO.$$

Le propylène possède une odeur particulière et comme phosphorée. Sa saveur est douceâtre. Refroidi à — 40 degrés, il ne change pas d'état.

L'acide sulfurique concentré l'absorbe en quantités considérables.

L'alcool absolu en prend environ 13 fois son volume, l'éther 17 et l'essence de térébenthine 18.

BUTYLÈNE. Éq. = 56 ou 700,0.

§ 360. On trouve, parmi les produits qui composent le gaz de l'éclairage, une substance gazeuse à la température ordinaire, mais liquéfiable à — 18 degrés.

Sous forme liquide, la densité du butylène est de 0,617; à l'état de gaz, elle est de 1,926. Un litre de ce gaz pèse par conséquent $2^{gr},503$.

Ce gaz, à peine soluble dans l'eau, se dissout, au contraire, très-bien dans l'alcool qui l'abandonne lorsqu'on l'étend d'eau.

Le chlore et le brome se comportent avec ce gaz comme avec les précédents, en donnant des produits de substitution.

L'acide sulfurique en absorbe au moins 100 fois son volume en produisant une combinaison particulière.

L'analyse peut s'en faire au moyen de l'eudiomètre, de la même manière que celle du gaz oléfiant.

L'analyse eudiométrique de ce gaz et sa densité conduisent à la formule

$$C^8H^8 = 4 \text{ vol.}$$

AMYLÈNE ET PARAMYLÈNE.

§ 361. Lorsqu'on distille de l'huile de pommes de terre avec du chlorure de zinc ou de l'acide phosphorique anhydre, on obtient parmi les produits condensés deux liquides d'inégale volatilité observés par MM. Cahours et Balard :

L'un, l'amylène..... $C^{10}H^{10}$ bout à 35°. Eq. = 70 ou 875,0.
Le second, le paramylène. $C^{20}H^{20}$ bout à 160°. Eq. = 140 ou 1750,0.

On peut facilement les séparer l'un de l'autre à l'aide de distillations fractionnées.

L'*amylène* est un liquide incolore, très-fluide, dont l'odeur rappelle celle des choux pourris. Il bout à 35 degrés et brûle avec une flamme blanche très-éclairante.

Sa vapeur est absorbée rapidement et d'une manière complète par l'acide sulfurique anhydre et le perchlorure d'antimoine.

Le chlore et le brome agissent très-énergiquement sur l'amylène, et fournissent une série de dérivés par substitution qui correspondent à ceux qu'on obtient avec le propylène et le gaz oléfiant.

Le *paramylène* est un liquide incolore doué d'une odeur aromatique, et se comportant avec les réactifs à la manière de l'amylène; seulement, ses dérivés sont moins volatils et plus difficiles à obtenir à l'état de pureté.

OLÉÈNE ET ÉLAÈNE.

§ 362. Dans la distillation sèche de l'acide oléique et de ses isomères, il se forme deux carbures d'hydrogène polymères du gaz oléfiant que M. Fremy, à qui l'on en doit la découverte, a désignés sous les noms d'oléène et d'élaène. L'*oléène* est un liquide incolore, plus léger que l'eau, très-fluide, d'une odeur comme arsenicale, pénétrante et nauséabonde. A peine soluble dans l'eau, il se dissout très-bien dans l'alcool et l'éther. Il est inflammable et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Il paraît exercer une action délétère sur l'économie. L'*élaène* est un liquide incolore et très-mobile. Insoluble dans l'eau, il se dissout très-bien dans l'alcool et l'éther. Il bout vers 110 degrés. Il possède une odeur pénétrante et brûle avec une belle flamme blanche.

CAPRYLÈNE. Éq. = 112 ou 1400,0.

§ 363. En faisant agir l'acide phosphorique anhydre ou le chlorure de zinc sur l'alcool caprylique, M. Bouis a pu se procurer un liquide incolore doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 125 degrés, se comportant à l'égard du chlore, du brome et de l'acide sulfurique de la même manière que les carbures précédents, et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{16} = 4 \text{ vol. vap.}$$

CÉTÈNE. Éq. = 224 ou 2800,0.

§ 364. Enfin, en distillant le blanc de baleine avec de l'acide phosphorique anhydre, MM. Dumas et Peligot ont obtenu un liquide huileux bouillant à 270 degrés, auquel ils ont donné le nom de *cétène*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{32}H^{32} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 365. Il existe, comme on voit, un grand nombre de carbures d'hydrogène renfermant le carbone et l'hydrogène dans les mêmes proportions que le gaz oléfiant et n'en différant que par l'état de condensation de ces éléments. Ces différents carbures, dont le premier terme

$$C^2H^2$$

n'a pu être isolé jusqu'à présent, forment une série très-nette dont chaque terme se déduit de celui qui le précède par l'addition d'une molécule du composé C^2H^2.

§ 366. En soumettant à la distillation le goudron de houille, on obtient une autre série de carbures d'hydrogène ne différant encore l'un de l'autre que par un ou plusieurs équivalents de ce carbure C^2H^2, ainsi qu'on peut s'en assurer à l'inspection du tableau suivant :

$C^{12}H^6$, benzène,
$C^{14}H^8$, toluène,
$C^{16}H^{10}$, xylène;
$C^{18}H^{12}$, cumène,
$C^{20}H^{14}$, cymène.

Dans les huiles provenant de la distillation des schistes et de la tourbe, on rencontre également des carbures d'hydrogène différant des précédents et se rattachant encore les uns aux autres par ce même carbure d'hydrogène C^2H^2.

M. Gerhardt a donné le nom de *corps homologues* aux divers composés d'une série qui ne diffèrent ainsi l'un de l'autre que par un certain nombre de molécules de C^2H^2. Il suffit de jeter les yeux sur les formules des divers alcools, § 346, pour voir que ce sont des corps homologues.

Ces sortes de composés présentent ceci de remarquable, qu'ils fournissent sous l'influence d'un même réactif des résultats qui offrent la plus frappante analogie. C'est ce que je m'efforcerai de faire ressortir de la manière la plus nette, lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières organiques.

Digitized by Google

CHAPITRE VINGT-TROISIÈME.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'AZOTE, LE CHLORE ET LE SOUFRE.

Cyanogène; propriétés, préparation, analyse. — Combinaison du cyanogène avec l'hydrogène; acide cyanhydrique; mode de préparation; propriétés physiques et chimiques. = Combinaisons du cyanogène avec l'oxygène. — Acides cyanique et cyanurique. = Combinaisons du cyanogène avec le chlore. — Chlorure de cyanogène gazeux; chlorure de cyanogène liquide; chlorure de cyanogène solide. = Bromure et iodure de cyanogène. = Chlorures de carbone. = Sulfure de carbone.

CYANOGÈNE. Éq. = 26 ou 325,0.

§ 367. Le cyanogène est, sans contredit, l'un des corps les plus instructifs et les plus intéressants que nous rencontrerons en chimie. Composé de deux substances élémentaires, le carbone et l'azote, le cyanogène, toutes les fois qu'il n'est pas altéré dans sa constitution moléculaire, se comporte comme un véritable corps simple fonctionnant à la manière du chlore et de ses analogues. De même que ce dernier, il produit, avec les métaux et par suite avec l'hydrogène, des combinaisons qui correspondent complétement aux chlorures, résultat qui ressortira de la manière la plus évidente lorsque nous nous occuperons de l'histoire comparée des cyanures et des chlorures.

§ 368. En examinant l'action du carbone sur l'ammoniaque, à la température du rouge vif, § 127, nous avons vu que ce composé perd 2 molécules d'hydrogène qui se trouvent remplacées par 2 molécules de carbone se transformant en un composé

$$Az\,C^2H,$$

formé de 4 molécules élémentaires, comme l'ammoniaque elle-même,

$$Az\,H^3,$$

constituant ainsi l'acide cyanhydrique et donnant, par suite, du cyanhydrate d'ammoniaque.

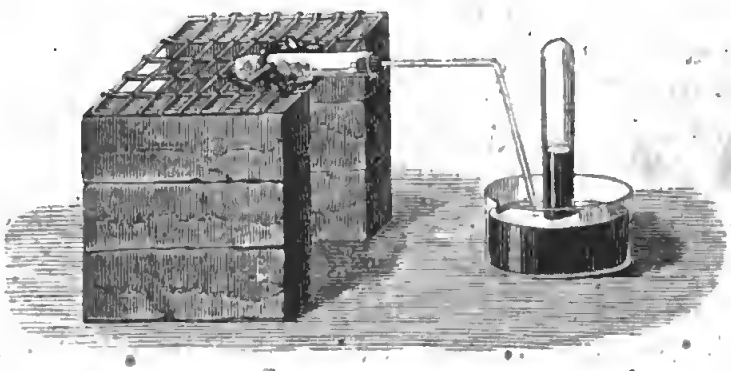
En traitant le cyanhydrate d'ammoniaque ainsi formé par un oxyde métallique, de l'oxyde rouge de mercure par exemple, de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient un composé correspondant à l'acide cyanhydrique, du cyanure de mercure renfermant une molécule de mercure à la place d'une molécule d'hydrogène,

$$AzC^2, Hg.$$

Le cyanure mercuriel peut également s'obtenir en faisant bouillir du bleu de Prusse réduit en poudre et délayé dans l'eau, de manière à former une bouillie très-claire, avec de l'oxyde de mercure, ou bien en faisant réagir à chaud l'azotate de mercure sur une dissolution de prussiate jaune de potasse, composé qu'on obtient en calcinant avec du carbonate de potasse et des débris de ferraille le charbon azoté, résidu de la distillation des matières animales.

Quoi qu'il en soit, une fois qu'on s'est procuré le cyanure de mercure à l'état de pureté, la préparation du cyanogène devient excessivement simple. Il suffit, en effet, de distiller ce produit au rouge sombre dans un tube de verre fermé par un bout (*fig.* 124),

Fig. 124



ou dans une cornue de petite dimension ; les deux éléments du cyanure se séparent sous l'influence de la chaleur, le mercure se condense sous forme de gouttelettes, et le cyanogène se dégage à l'état de gaz qu'on recueille dans des éprouvettes sur le mercure.

Si, lorsque le gaz cesse de se dégager, on examine le résidu de la cornue, on reconnaît qu'elle renferme une proportion notable

d'une matière brune, ce qui prouve que la décomposition n'est pas aussi simple que nous venons de l'indiquer. L'analyse démontre que cette matière brune renferme les mêmes éléments que le cyanogène, unis dans les mêmes proportions, mais avec un état de condensation différent; elle a reçu le nom de *paracyanogène*. La portion du cyanogène qui se transforme en ce produit isomérique est variable : mais, de quelque façon que l'on conduise l'opération, on n'a pu jusqu'à présent éviter sa formation.

M. Kemp a proposé de remplacer le cyanure de mercure dans la préparation du cyanogène par un mélange intime de 2 parties de prussiate jaune de potasse débarrassé de son eau par la dessiccation et de 3 parties de sublimé corrosif. Il se produit de la sorte du cyanure de mercure qui se décompose, comme précédemment, sous l'influence de la chaleur, en fournissant du cyanogène.

§ 369. A l'état de pureté, le cyanogène est un gaz incolore, dont l'odeur forte et pénétrante rappelle celle des amandes amères. Il affecte vivement les yeux. Sa densité, beaucoup plus considérable que celle de l'air, est représentée par le nombre 1,866. Ce gaz se liquéfie sous une pression de plusieurs atmosphères à la température ordinaire, ou par un froid d'environ — 30 degrés sous la pression normale de $0^m,760$. Liquéfié, le cyanogène est incolore et très-mobile. Sa densité, rapportée à celle de l'eau, est d'environ 0,9. A une température de — 40 à — 50 degrés, le cyanogène se solidifie en une masse incolore et cristalline, d'apparence radiée. Vers 34°,5, le cyanogène solidifié se fond en un liquide dont la densité ne diffère pas sensiblement de celle du solide lui-même. Au moment de la fusion, la tension du mélange est inférieure à celle d'une atmosphère.

La table suivante, déduite des expériences de Faraday, fait connaître les tensions du cyanogène liquéfié aux températures comprises entre — 18 degrés et + 40 degrés.

TEMPÉRATURES en degrés centigrades	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES en degrés centigrades	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES en degrés centigrades	ATMOSPHÈRES.
0		0		0	
— 17,8	1,25	+ 3,6	2,72	+ 25,0	5,00
— 13,4	1,50	+ 6,9	3,00	+ 26,1	5,16
— 12,2	1,53	+ 8,9	3,17	+ 28,3	5,50
— 9,4	1,72	+ 10,0	3,28	+ 31,3	6,00
— 6,7	1,89	+ 11,1	3,36	+ 34,2	6,50
— 5,5	2,00	+ 12,4	3,50	+ 35,0	6,64
— 2,8	2,20	+ 17,2	4,00	+ 36,9	7,00
0,0	2,37	+ 21,1	4,50	+ 39,5	7,50
+ 1,4	2,50	+ 23,4	4,79	"	"

Une température élevée le décompose en le réduisant en ses deux éléments.

Le cyanogène est un gaz inflammable; la flamme, de couleur bleuâtre mêlée de pourpre, est tout à fait caractéristique : il se produit alors de l'acide carbonique, et l'azote devient libre.

L'eau dissout environ 4 à 5 volumes de cyanogène. La dissolution se colore rapidement en brun, en laissant déposer des flocons de même couleur; si l'on sépare ces derniers par le filtre et qu'on évapore la dissolution, on trouve dans le résidu diverses substances au nombre desquelles figure l'urée, principe cristallisable qu'on rencontre dans l'urine de l'homme et des animaux. Quant à la substance brune, elle présente une composition telle, qu'on pourrait la considérer comme une combinaison définie de cyanogène et d'eau.

L'alcool dissout environ 20 fois son volume de cyanogène. L'éther sulfurique et l'essence de térébenthine en dissolvent au moins autant que l'eau.

§ 370. Le cyanogène peut se mêler à l'oxygène, à la température ordinaire, sans éprouver d'altération. A une température rouge, ou sous l'influence de l'étincelle électrique, une forte détonation a lieu; de l'azote devient libre, tandis que le carbone forme par son union avec l'oxygène de l'acide carbonique. Le

cyanogène s'unit à l'oxygène naissant à la température ordinaire, sous l'influence des bases salifiables puissantes, en engendrant une combinaison acide à laquelle on donne le nom d'*acide cyanique*.

Le cyanogène et l'hydrogène s'unissent également à l'état naissant, et forment un corps analogue à l'acide chlorhydrique, l'acide cyanhydrique. A l'état libre, ils sont sans action l'un sur l'autre, soit qu'on fasse intervenir la lumière ou la chaleur.

Le chlore et le cyanogène secs ne réagissent pas non plus l'un sur l'autre ; humides, ils donnent, suivant Sérullas, un produit huileux, ainsi qu'une matière solide dont la composition n'est pas connue.

Le soufre est sans action sur le cyanogène gazeux, mais il s'unit au cyanogène déjà combiné aux métaux et produit des composés désignés sous le nom de *sulfocyanures*.

L'action du bore, du phosphore, du silicium et du carbone n'a pas été examinée.

Lorsqu'on chauffe du cyanogène avec du potassium ou du sodium dans une cloche courbe, le gaz disparaît graduellement, et le métal passe à l'état de cyanure.

Quand on fait passer du cyanogène sur du fer chauffé au rouge, il se transforme en azote, tandis que le fer devient cassant et se couvre de charbon.

Le cyanogène forme, avec le gaz sulfhydrique, deux composés représentés par les formules

$$C^4Az^2H^2S^2 = C^4Az^2, 2HS,$$
$$C^4Az^2H^4S^4 = C^4Az^2, 4HS.$$

Le premier se prépare en faisant arriver dans un grand flacon dont les parois sont humectées un courant de cyanogène et d'acide sulfhydrique, et ayant soin de maintenir toujours le premier en excès. Bientôt les parois se recouvrent de longues aiguilles jaunes que l'on extrait au moyen de l'éther, qui les dissout et les reproduit ensuite par l'évaporation.

Le second s'obtient en faisant arriver les deux gaz dans l'alcool, en réglant cette fois le courant gazeux de telle sorte que ce soit l'acide sulfhydrique qui se trouve en excès. Le liquide prend dès les premiers instants une teinte orangée, puis laisse bientôt après

déposer des cristaux de même couleur. On les purifie par une nouvelle cristallisation.

Le cyanogène se combine avec le gaz ammoniac, dans le rapport de 2 à 1 en volumes, en formant une matière solide brune non cristalline.

Une solution de sous-chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique absorbe le cyanogène avec formation d'un dépôt jaune analogue au chromate de plomb dont la couleur se modifie rapidement à l'air.

§ 371. La composition du cyanogène peut être établie facilement, en opérant de la manière suivante :

Que l'on fasse passer dans l'eudiomètre 100 vol. de cyanogène et..... 300 vol. d'oxygène,

ce qui fait un total de..... 400 vol.

On observe qu'après le passage de l'étincelle électrique le volume n'a pas varié ; seulement l'eudiomètre, au lieu de contenir un mélange de cyanogène et d'oxygène, renferme maintenant de l'azote, de l'acide carbonique et l'excès d'oxygène employé.

En agitant ce gaz avec de la potasse, il reste un résidu de 200 vol. La matière alcaline a donc absorbé..... 200 vol. d'acide carbonique.

En laissant séjourner un bâton de phosphore dans ce résidu, jusqu'à ce qu'il cesse de luire dans l'obscurité,
100 vol. disparaissent et l'on obtient..... 100 vol. d'azote pur.

Mais 200 vol. d'ac. carb. renf. 100 vol. vap. C + 200 vol. Ox.

Il suit donc de là que

100 vol. de Cyan. renf. 100 vol. d'Az + 100 vol. de vap. C.

En poids, il renferme :

Carbone.....	46,15
Azote.....	53,85
	100,00

ACIDE CYANHYDRIQUE. Éq. = 27 ou 337,50.

§ 372. Le cyanogène, de même que le chlore, s'unit à l'hydrogène volume à volume, formant une combinaison analogue à l'acide chlorhydrique, qu'on désigne sous le nom d'*acide cyanhydrique*. Mais celle-ci ne saurait s'effectuer directement; pour la déterminer il faut mettre les gaz en présence à l'état naissant.

Découvert par Scheele à la fin du dernier siècle, il paraît avoir été connu des prêtres de l'Égypte qui l'employaient pour faire périr les initiés qui avaient trahi les secrets de l'art sacré.

Il se produit dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières azotées, ou par la réaction de l'acide azotique sur quelques substances organiques.

L'acide cyanhydrique est un liquide incolore, très-mobile, réfractant fortement la lumière, dont la densité est de 0,697 à + 18 degrés. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son odeur, qui est étourdissante, rappelle celle des amandes amères.

Il est très-dangereux à respirer. Sa vapeur délayée dans beaucoup d'air cause des maux de tête, ainsi que des constrictions de poitrine suivies d'étourdissements et de nausées. On ne saurait conserver ce produit à l'état de pureté, même dans des vases bien fermés; il se décompose rapidement, en effet, surtout sous l'influence de la lumière, et se transforme en une masse de couleur brune dont la nature n'est pas connue.

Un froid de — 12 à — 15 degrés suffit pour le solidifier. Comme à la température ordinaire il possède une tension de vapeur considérable, il s'ensuit que si l'on abandonne quelques gouttes de cet acide à l'extrémité d'un tube, le froid produit par la volatilisation d'une partie du liquide suffit pour déterminer la solidification de l'autre partie. A l'état solide, il se présente sous la forme d'une masse fibreuse analogue à l'azotate d'ammoniaque. L'acide cyanhydrique bout à 26°,5. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience de 0,943. Un litre de cette vapeur pèse par conséquent 1gr,226.

Lorsqu'on approche de la vapeur de cet acide un corps enflammé, celle-ci prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu pourpré. Le chlore et le brome le décomposent en donnant naissance à des

Digitized by Google

chlorure et bromure de cyanogène. Avec le chlore on obtient des produits variables suivant les proportions des matières employées et les circonstances de l'opération.

Le potassium chauffé dans la vapeur cyanhydrique met en liberté son hydrogène, il y a formation d'un cyanure métallique.

§ 373. L'acide chlorhydrique fumant réagit promptement sur l'acide cyanhydrique anhydre, la température s'élève, et bientôt il se sépare une matière cristalline qui n'est autre que du sel ammoniac. La liqueur surnageante retient en dissolution une proportion considérable d'acide formique. Si ces deux substances sont employées en proportions convenables, il ne se forme pas d'autres produits. La réaction peut s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$C^2AzH + 4HO + ClH = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique}} + ClH, AzH^3.$$

L'acide sulfurique agit à la manière de l'acide chlorhydrique, seulement l'action est beaucoup plus lente.

L'acide cyanhydrique s'unit à plusieurs chlorures métalliques anhydres, tels que les perchlorures de fer et d'antimoine, les bichlorures de titane et d'étain, et forme des composés cristallisables qui présentent peu de stabilité.

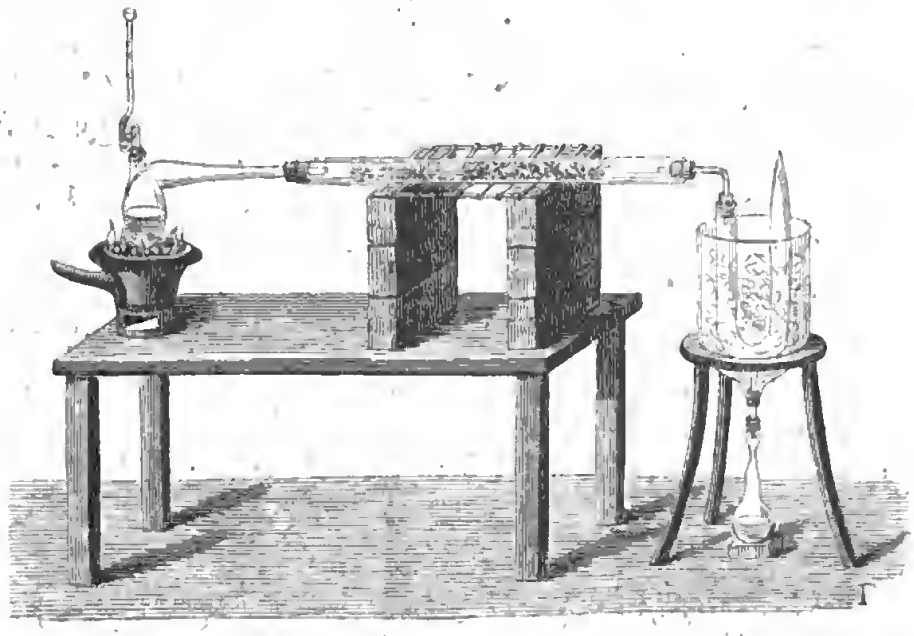
Ces composés sont représentés par les formules

$$2CyH, Fe^2Cl^3,$$
$$3CyH, SbCl^5,$$
$$CyH, TiCl^2.$$

§ 374. On peut obtenir l'acide cyanhydrique dans un état de pureté parfaite en faisant réagir 2 parties d'acide chlorhydrique du commerce sur 3 parties de cyanure de mercure. On introduit d'abord le cyanure pulvérisé dans une cornue bitubulée (*fig.* 125), puis on verse par-dessus l'acide chlorhydrique et l'on ferme ensuite la tubulure à l'aide d'un bouchon. Le col de la cornue s'engage dans un tube de verre horizontal, d'environ 1 mètre de longueur. Le premier tiers de ce tube est rempli de fragments de marbre blanc concassé, dans le but de retenir la petite quantité d'acide chlorhydrique qui pourrait se trouver entraîné; les deux autres tiers du tube contiennent de petits mor-

ceaux de chlorure de calcium fondu, destinés à condenser la va-

Fig 125.



peur d'eau qui accompagne la vapeur cyanhydrique. On condense enfin cette dernière en faisant communiquer, à l'aide d'un tube d'un petit diamètre, le tube horizontal avec un tube en U disposé dans un vase rempli de glace. On pourrait, si l'on voulait s'en procurer de grandes quantités, souder à l'extrémité inférieure du tube en U un tube d'un petit diamètre qu'on ferait communiquer avec un vase refroidi. A mesure que l'acide se condenserait, il viendrait se rendre dans un petit flacon qui se relie au réfrigérant, ainsi que le démontre la figure. Il faut avoir soin, dans cette préparation, d'employer une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour décomposer la totalité du cyanure, sans quoi l'acide cyanhydrique se détruirait en quantité plus ou moins considérable, suivant que nous l'avons fait voir § 373.

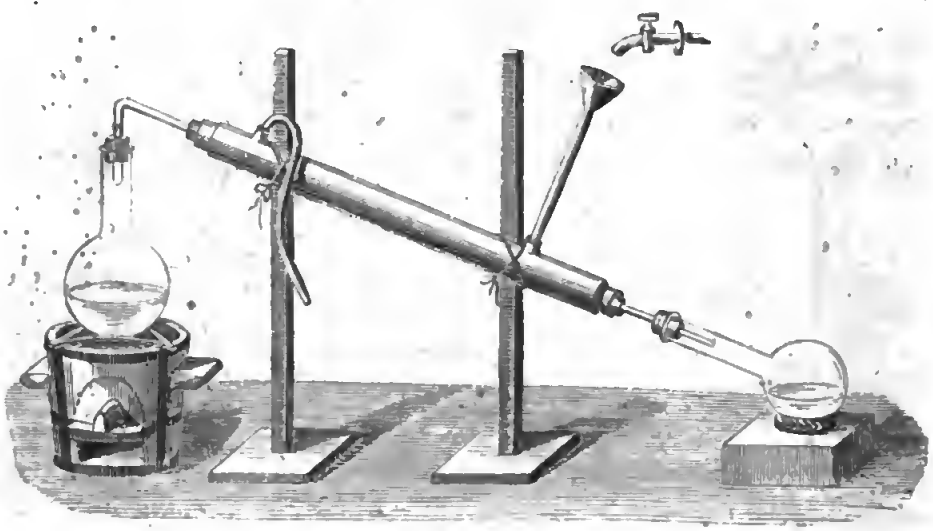
On peut remplacer, dans l'opération précédente, l'acide chlorhydrique par de l'acide sulfhydrique. On introduit le cyanure dans un tube de verre horizontal, et l'on fait arriver sur ce corps un courant de gaz sulfhydrique desséché; à l'extrémité du tube on dispose des fragments de chlorure de calcium destinés à retenir la petite quantité d'eau que les matières réagissantes pourraient contenir. On chauffe légèrement le tube dans toute sa longueur; à

mesure que l'acide cyanhydrique prend naissance, il arrive dans le condenseur et se liquéfie.

Lorsqu'au lieu d'acide anhydre on se propose simplement d'obtenir une dissolution plus ou moins concentrée de cette substance, on peut opérer de la manière suivante.

On introduit dans une cornue bitubulée (*fig.* 126), dont le col

Fig. 126.



vient s'engager dans un récipient qu'on refroidit par des affusions d'eau très-froide, un mélange de 15 parties de prussiate jaune de potasse, de 9 parties d'acide sulfurique au maximum de concentration et de 9 parties d'eau. On chauffe à l'aide de quelques charbons; l'acide hydraté distille et vient se condenser dans le récipient. Si l'on a disposé d'avance dans ce dernier 5 parties de chlorure de calcium fondu, réduit en petits fragments, et qu'on arrête l'action dès que ceux-ci sont recouverts de liquide, on obtient de l'acide anhydre qu'on purifie facilement par une rectification au bain-marie.

§ 375. La composition de l'acide cyanhydrique peut facilement s'établir en brûlant un poids donné de ce composé par l'oxyde noir de cuivre. On trouve ainsi qu'il renferme :

Carbone	44,27
Azote	52,07
Hydrogène	3,66
	100,00

La condensation de ses éléments se déduit de la densité de sa vapeur. En effet :

Si à la demi-densité du cyanogène.....	0,9030
On ajoute la demi-densité de l'hydrogène.	0,0346
On obtient le nombre.....	0,9376

qui représente sensiblement la densité de vapeur fournie par l'expérience.

Les eaux distillées de feuilles de laurier-cerise, de feuilles et de fleurs de pêcher, ainsi que celles que fournissent les amandes du pêcher, du cerisier, de l'abricotier, du prunellier et des autres arbres à noyau, contiennent une certaine quantité d'acide cyanhydrique. C'est à l'existence d'une très-faible quantité de cet acide qu'il faut rapporter l'arome du kirschwasser, de l'eau de noyau et de quelques autres liqueurs de table.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGENE.

§ 376. Le cyanogène forme avec l'oxygène plusieurs composés isomériques. Les deux plus importants sont les acides

Cyanique..... C^2AzO, HO

et

Cyanurique..... $C^6Az^3O^3, 3HO$;

le second provenant de trois molécules du premier qui se sont condensées en une seule, le premier dérivant du second par le dédoublement d'une de ses molécules en trois.

ACIDE CYANIQUE. Eq. = 43 ou 537,5.

§ 377. Observé pour la première fois par Vauquelin, l'acide cyanique a été étudié d'une manière toute particulière par M. Wöhler, et plus tard par MM. Wöhler et Liebig. Il se produit, soit à l'état libre, soit sous forme de sel, dans des circonstances très-variées.

L'acide cyanique, à l'état de combinaison avec les bases, prend naissance dans un grand nombre de réactions. C'est ainsi que les cyanures alcalins se convertissent en cyanates sous l'influence de l'oxygène, soit qu'on les calcine à l'air, soit qu'on les mélange

avec du peroxyde de manganèse et qu'on porte la température de ce mélange au rouge naissant. Ces mêmes cyanates se forment accompagnés de cyanures lorsqu'on fait passer un courant de cyanogène à travers ces bases dissoutes dans l'eau. L'équation suivante rend compte de la formation de ces produits :

$$2\,Cy + 2\,KO = Cy\,O,\ KO + Cy\,K,$$

réaction exactement calquée sur celle qui fournit l'hypochlorite de potasse

$$2\,Cl + 2\,KO = Cl\,O,\ KO + Cl\,K.$$

Mais il serait impossible de séparer de ces cyanates l'acide qu'ils renferment; vient-on en effet à les traiter par un acide plus fort, l'eau de l'acide intervient dans la réaction, il se produit de l'ammoniaque, et l'on obtient un dégagement abondant d'acide carbonique pur. C'est ce qu'établit l'équation suivante :

$$C^2\,Az\,O,\ KO + 2\,(SO^3,\ HO) + Aq$$
$$= SO^3,\ KO + SO^3,\ Az\,H^3,\ HO + 2\,CO^2.$$

§ 378. L'acide cyanique peut s'obtenir très-pur et en abondance en soumettant à la distillation, dans une petite cornue de verre, soit de l'urée, soit de l'acide cyanurique, et recueillant le produit dans un récipient entouré de glace.

C'est un liquide incolore, très-fluide, dont l'odeur vive et pénétrante rappelle celle des acides acétique et formique concentrés. Sa vapeur irrite fortement les yeux. Une goutte déposée sur la peau cause une vive douleur accompagnée de la formation d'une ampoule blanche analogue à celle que produit une substance vésicante. Abandonné à lui-même à une température supérieure à o degré, ce liquide s'échauffe fortement et se transforme en une substance blanche et dure analogue à la porcelaine, à laquelle on donne le nom de *cyamélide*.

Suivant M. Wöhler, on obtient une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique

$$C^2\,Az\,O,\ HO + H\,Cl,$$

en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique desséché sur du cyanate de potasse.

C'est un liquide incolore, d'une odeur très-forte et fumant à

l'air. L'eau le décompose vivement avec production de chaleur et dégagement d'acide carbonique. Chauffée seule, cette combinaison se convertit en acide chlorhydrique et en cyamélide. A o degré, elle se conserve sans altération dans un tube scellé à la lampe; à la température ordinaire elle se concrète en un mélange de cyamélide et de sel ammoniac, tandis qu'il se dégage un gaz formé d'acides chlorhydrique et carbonique.

Mis en présence de l'ammoniaque, l'acide cyanique s'échauffe et se convertit en un corps isomérique avec le cyanate d'ammoniaque qui n'est autre chose que l'urée,

$$C^2AzO, HO + AzH^3 = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

En remplaçant l'ammoniaque ordinaire par les diverses ammoniaques composées, on obtient une série de produits fort intéressants qui portent le nom d'*urées composées*. Nous reviendrons avec détails sur ces curieuses subtances, lorsque nous nous occuperons des matières organiques.

L'urée peut être considérée comme dérivant d'une double molécule d'ammoniaque,

$$Az^2H^6 = Az^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\},$$

dans laquelle on aurait remplacé H^2 par le radical carbonyle $(C^2O^2)''$; la formule de l'urée devrait alors s'écrire de la manière suivante:

$$Az^2\left\{\begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}.$$

ACIDE CYANURIQUE. Éq. = 129 ou 1612,50.

§ 379. L'acide cyanurique, dont on doit la découverte à Scheele, reçut d'abord le nom d'acide *pyro-urique*, parce que c'est l'un des produits de la distillation de l'acide urique. Sa formation au moyen de l'urée d'une part, et de l'autre l'identité de composition qu'il présente avec l'acide cyanique, ont fait substituer à son nom primitif celui qu'il porte aujourd'hui.

Sa génération au moyen de l'urée est facile à comprendre; en

effet, cette substance présente exactement la composition du cyanate d'ammoniaque, et ce dernier se change en urée, comme nous l'avons vu plus haut, par un simple jeu d'isomérie. Si donc on soumet cette substance à l'action d'une chaleur ménagée, on la verra fondre, puis dégager de l'ammoniaque, et laisser finalement un résidu d'un gris jaunâtre qui n'est autre chose que de l'acide cyanurique impur. Pour le purifier, on le dissout dans de l'acide sulfurique concentré, auquel on ajoute de l'acide azotique goutte à goutte jusqu'à décoloration complète; on verse alors dans la liqueur un égal volume d'eau, puis on l'abandonne au refroidissement : l'acide cyanurique se dépose bientôt à l'état de cristaux.

Ainsi préparé, l'acide cyanurique se présente sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques qui renferment 21,5 pour 100 d'eau de cristallisation. Ces cristaux s'effleurissent à l'air. On l'obtient anhydre en le dissolvant dans l'acide azotique ou dans l'acide chlorhydrique bouillants; par le refroidissement, il se sépare sous la forme d'octaèdres à bases carrées.

Soumis à la distillation, l'acide cyanurique se décompose en se transformant en acide cyanique hydraté.

L'acide cyanique renferme :

Cyanogène	60,4
Oxygène	18,5
Eau	21,1
	100,0

Ce qui conduit à la formule

$$C^6 Az^3 O^3, 3 HO.$$

Par une ébullition prolongée dans les acides énergiques, l'acide cyanurique se convertit, ainsi que l'acide cyanique, en acide carbonique et en ammoniaque.

Il produit dans une solution de cuivre ammoniacale un précipité violet tout à fait caractéristique.

L'acide cyanurique est un acide tribasique qui peut échanger son eau, soit en totalité, soit en partie, pour des quantités équivalentes de bases.

Google

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE.

§ 380. Le chlore forme avec le cyanogène trois combinaisons définies, l'une gazeuse, la seconde liquide et la troisième solide, à la température ordinaire. Ces trois substances présentent une composition identique et ne diffèrent l'une de l'autre que par l'état de condensation de leurs éléments. La première correspond à l'acide cyanique et la troisième à l'acide cyanurique; quant à la seconde, elle n'a pas de correspondant parmi les composés du cyanogène avec l'oxygène.

CHLORURE DE CYANOGÈNE GAZEUX. Éq. = 61,5 ou 768,75.

§ 381. Ce composé peut s'obtenir par l'action du chlore sur l'acide cyanhydrique ou sur le cyanure de mercure.

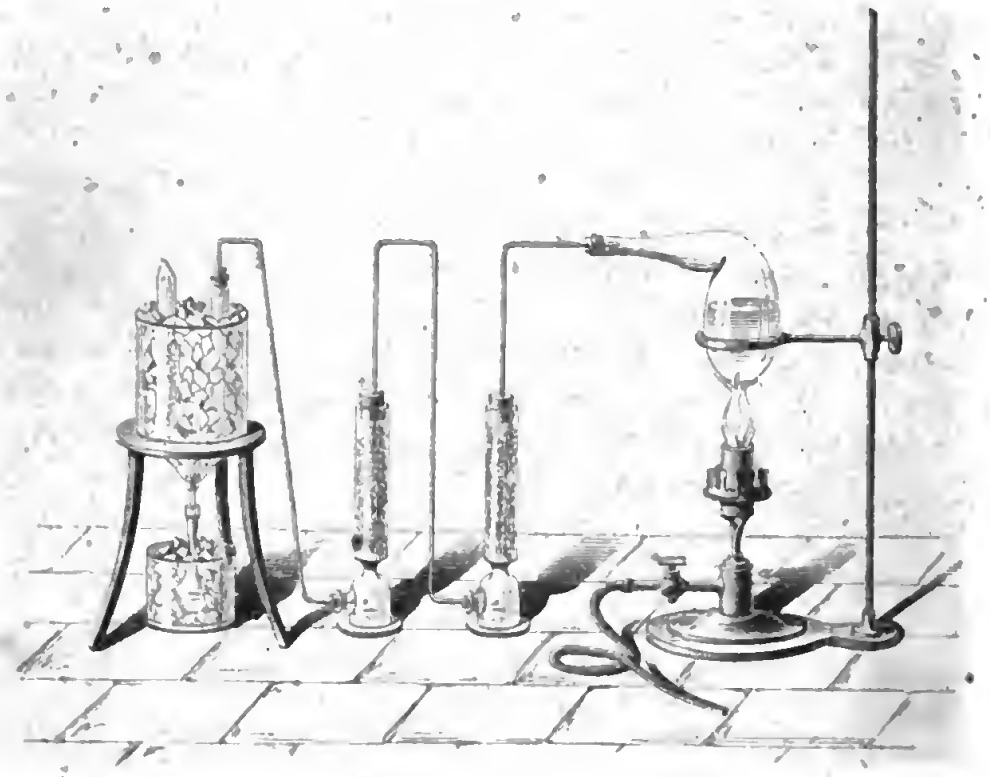
Dans le premier cas, on fait agir le chlore en excès sur de l'acide cyanhydrique étendu d'eau. On agite ensuite le liquide saturé de chlore avec du mercure pour enlever l'excès de ce gaz, puis on l'introduit dans un ballon qu'on chauffe doucement, en dirigeant les produits à travers un tube de verre horizontal contenant de la craie dans la partie antérieure et des fragments de chlorure de calcium fondu dans la partie postérieure; on retient ainsi l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau qui sont entraînés, il ne reste plus que le chlorure de cyanogène, qu'on condense sous forme solide en le faisant passer à travers un tube en U refroidi à — 20 degrés. Si, lorsque tout le chlorure de cyanogène s'est condensé dans ce tube, on bouche l'une de ses extrémités et qu'on adapte à l'autre un tube propre à recueillir les gaz, puis qu'on le réchauffe, le chlorure de cyanogène reprend alors graduellement l'état gazeux et peut être recueilli sur le mercure.

Dans le second cas, on fait agir au contraire sur le cyanure de mercure une quantité de chlore insuffisante pour le décomposer complétement; en faisant passer le gaz dans un tube refroidi comme précédemment, on le débarrasse des impuretés qu'il pourrait entraîner. On le recueille finalement à l'état gazeux en réchauffant le tube qui le contient.

J'ai fait connaître, de concert avec M. Cloëz, un procédé de préparation fort simple que je vais décrire avec quelques détails. On

introduit dans un flacon d'une capacité d'environ 6 litres (*fig.* 127)

Fig 127



100 grammes de cyanure de mercure avec 4 litres d'eau saturée de chlore à 0 degré. L'hydrate de chlore que cette liqueur renferme en assez forte proportion, réagit alors entièrement dans l'espace de vingt-quatre heures sur le cyanure mercuriel qu'il convertit en chlorure de mercure et en chlorure de cyanogène qui reste dissous. Si l'on introduit la liqueur saturée de chlorure de cyanogène dans un ballon qu'on chauffe à l'aide de quelques charbons, le gaz se dégage, entraînant avec lui le plus souvent une petite quantité de chlore, dont on le débarrasse en le faisant passer sur de la tournure de cuivre qui absorbe entièrement ce gaz à la température ordinaire, sans toucher au chlorure de cyanogène qu'on dessèche finalement en lui faisant traverser une longue colonne de chlorure de calcium.

§ 382. Gazeux à la température ordinaire, le chlorure de cyanogène se liquéfie vers la température de — 10 degrés et se solidifie à — 18 degrés. Son odeur est insupportable; il excite à un

haut degré le larmoiement et produit une vive douleur lorsqu'on le met en contact avec la peau. Sa densité est égale à 2,124. Un litre de ce gaz pèse par conséquent $2^{gr},760$. Lorsqu'on le conserve dans des tubes scellés à la lampe, il se transforme à la longue, par une simple condensation de ses éléments, en beaux cristaux de chlorure de cyanogène solide, mais la transformation n'est jamais complète.

L'eau dissout environ 20 fois son volume de ce gaz et l'alcool 100 fois. Ces dissolutions ne présentent aucune altération dans les premiers moments, mais à la longue elles se modifient en donnant des produits que nous étudierons plus tard.

Le potassium chauffé dans le chlorure de cyanogène l'absorbe avec ignition, en produisant une masse d'un jaune sale qui n'est autre qu'un mélange de cyanure et de chlorure de potassium.

La potasse et la soude transforment le chlorure de cyanogène en chlorure et cyanate. En effet, on a

$$C^2Az, Cl + 2KO = Cl, K + C^2AzO, KO.$$

Le chlorure de cyanogène et le gaz ammoniac secs se décomposent réciproquement, lorsqu'on les met en présence, suivant les expériences de MM. Cloëz et Cannizaro, en donnant naissance à du sel ammoniac et à une amide qu'on désigne sous le nom de *cyanamide*. Pour séparer ces deux produits, on fait arriver simultanément dans de l'éther anhydre du chlorure de cyanogène et du gaz ammoniac soigneusement desséchés; le sel ammoniac, insoluble dans ce liquide, se dépose à mesure qu'il se produit, tandis que la cyanamide reste dissoute. En soumettant la dissolution éthérée à l'évaporation, cette dernière se sépare en un liquide qui ne tarde pas à se concréter en une matière cristalline.

La réaction peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$C^2AzCl + 2AzH^3 = ClH, AzH^3 + \underbrace{C^2Az, AzH^2}_{\text{Cyanamide.}}.$$

Chauffé légèrement, ce composé fond sans présenter d'autre phénomène; mais porté à 150 degrés, il éprouve une transformation fort remarquable; la température s'élève brusquement à 300 degrés, et l'on obtient une substance qui présente la même com-

position, mais avec un état de condensation différent, que nous étudierons plus tard sous le nom de *mélamine*.

Le chlorure de cyanogène renferme :

Chlore.....	57,46
Cyanogène.....	42,54
	100,00

CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE. Éq. = 123 ou 1537,50.

§ 383. Lorsqu'on fait passer à travers une dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique un courant de chlore, en évitant d'employer ce gaz en excès, il se dégage une substance très-volatile qu'on peut condenser dans un récipient refroidi.

L'analyse assigne à ce liquide la composition

$$C^6 Az^3 H Cl^2.$$

Ce corps, dont on doit la découverte à M. Wurtz, peut donc être considéré comme résultant de la condensation de 3 molécules d'acide cyanhydrique en une seule, 2 équivalents d'hydrogène ayant été remplacés par 2 équivalents de chlore. Si l'on fait agir sur ce produit de l'oxyde rouge de mercure à une basse température, on voit la couleur de ce dernier disparaître, du cyanure de mercure prend naissance, tandis qu'il se dégage une substance d'une odeur très-irritante qu'on peut condenser facilement en dirigeant ses vapeurs à travers un tube fortement refroidi.

Ainsi préparé, ce chlorure de cyanogène est un liquide incolore et très-mobile. A + 16 degrés il entre en ébullition sous la pression de $0^m,760$; il se solidifie à — 7 degrés en une masse formée de larges lames transparentes. Ses vapeurs, d'une odeur très-forte, irritent fortement les bronches et provoquent le larmoiement. Plus dense que l'eau, ce corps s'y dissout d'une manière sensible. Les alcalis le décomposent en chlorure, ammoniaque et acide carbonique, ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$C^4 Az^2, Cl^2 + 2 KO + 6 HO = 2 KCl + 2 Az H^3 + 4 CO^2.$$

La production du chlorure de cyanogène liquide peut s'expliquer elle-même au moyen de l'équation

$$C^6 Az^3 H Cl^2 + Hg O = C^2 Az, Hg + HO + C^4 Az^2, Cl^2.$$

Digitized by Google

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE. Éq. = 184,5 ou 2306,25.

§ 384. Le chlorure de cyanogène gazeux, amené à l'état liquide par le refroidissement et conservé dans des vases clos, éprouve à la longue une modification moléculaire en vertu de laquelle il se transforme graduellement et d'une manière spontanée en une substance admirablement cristallisée qui conserve l'état solide à la température ordinaire.

Ce produit peut s'obtenir facilement et rapidement en faisant réagir le chlore, soit sur l'acide cyanhydrique, soit sur le sulfocyanure de potassium.

Quel que soit le procédé qui ait servi à sa préparation, le chlorure de cyanogène solide se présente sous la forme d'aiguilles d'un blanc éclatant. Il fond à 140 degrés et bout à 190 degrés. Son odeur rappelle celle de la souris. Ses vapeurs, dont l'odeur est très-piquante, excitent le larmoiement.

L'eau l'attaque à peine à froid, elle l'altère profondément par l'ébullition : il se produit alors de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanurique. Une dissolution de potasse produit beaucoup plus rapidement cette transformation. En effet, on a

$$C^6Az^3, Cl^3 + 3KO, HO = 3KCl + C^6Az^3, O^3, 3HO.$$

L'ammoniaque le convertit en un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de *chlorocyanamide*.

BROMURE DE CYANOGÈNE. Éq. = 106 ou 1325,0.

§ 385. Le brome forme avec le cyanogène une combinaison analogue au chlorure de cyanogène gazeux.

Pour préparer ce corps, on verse une partie de brome sur deux parties de cyanure de mercure délayé dans une petite quantité d'eau, de manière à former une bouillie. Le mélange introduit dans une cornue tubulée est chauffé légèrement, le bromure de cyanogène se sublime alors en petites aiguilles et vient se condenser dans un récipient refroidi. On exprime les cristaux entre du papier buvard, puis on les sublime à une chaleur ménagée.

A l'état de pureté, le bromure de cyanogène cristallise, soit en cubes volumineux d'un très-grand éclat, soit sous la forme de longues aiguilles. Son odeur, très-pénétrante, et qui rappelle celle

du chlorure, attaque vivement les yeux. Sa vapeur est dangereuse à respirer. Il se dissout dans l'alcool et l'éther. L'eau se comporte avec lui comme avec le chlorure de cyanogène; il en est de même des dissolutions alcalines.

L'ammoniaque gazeuse agit vivement sur le bromure de cyanogène en formant du bromhydrate d'ammoniaque et de la cyanamide.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^2AzBr.$$

Lorsqu'on chauffe du brome avec du cyanure de mercure solide, mais non desséché, le bromure de cyanogène se change rapidement, ainsi que nous l'avons observé M. Hofmann et moi, en un produit amorphe, insoluble dans l'alcool et dans l'eau. L'acide azotique l'attaque à la température de l'ébullition, et le transforme en un produit qui présente la composition et les propriétés de l'*acide cyanilique*.

IODURE DE CYANOGÈNE. Éq. = 153 ou 1912,50.

§ 386. Si dans l'expérience précédente on remplace le brome par de l'iode, il se produit un composé qui correspond au bromure de cyanogène. A cet effet, on introduit un mélange intime de 1 partie d'iode et de 2 parties de cyanure de mercure dans une cornue de verre dont on engage le col dans un récipient refroidi; l'iodure de cyanogène s'y dépose sous la forme de flocons neigeux qui présentent une couleur rosée due à l'entraînement d'une petite quantité d'iodure mercuriel.

Lorsqu'il se sublime lentement, il cristallise sous la forme de longs prismes transparents qui atteignent quelquefois un assez grand volume. Par une condensation rapide, il se présente toujours sous la forme de flocons neigeux. Son odeur piquante irrite vivement les yeux et les bronches. Sa saveur est très-caustique.

Il se dissout en petite quantité dans l'eau. L'alcool et l'éther le dissolvent en plus forte proportion.

Les dissolutions alcalines le décomposent rapidement à la température de l'ébullition en donnant un iodure et du cyanate, ainsi que l'exprime l'équation suivante:

$$C^2Az, I + 2KO, HO = IK + C^2AzO, KO + 2HO.$$

L'iodure de cyanogène renferme :

Iode	82,70
Cyanogène	17,30
	100,00

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE CARBONE.

§ 387. Le chlore ne se combine directement avec le carbone dans aucune circonstance. On peut néanmoins réaliser un assez grand nombre de combinaisons de ces deux corps en mettant à profit l'action que le chlore exerce sur les matières hydrogénées. Nous avons fait voir dans le chapitre XV, § 230, que dans l'action réciproque du chlore et des carbures d'hydrogène, ce corps, en raison de son affinité pour l'hydrogène, tend à s'emparer de cet élément pour former de l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se fixe dans le carbure d'hydrogène un nombre d'équivalents de chlore précisément égal au nombre d'équivalents d'hydrogène enlevés. Tel est le phénomène étudié si soigneusement par M. Dumas, sous le nom de *phénomène de substitution*. On conçoit dès lors qu'en épuisant l'action du chlore sur un carbure d'hydrogène, on doit arriver nécessairement, comme produit final, à la formation d'un chlorure de carbone correspondant à ce carbure d'hydrogène, dans lequel la totalité de l'hydrogène se trouve remplacée par une quantité de chlore équivalente.

CHLORURE DE CARBONE CORRESPONDANT AU GAZ DES MARAIS.

Éq. = 154 ou 1925,0.

§ 388. Ce composé s'obtient en faisant agir un excès de chlore sur le gaz des marais, et s'aidant de l'intervention de la radiation solaire. Il se forme différents produits intermédiaires dans lesquels les proportions d'hydrogène vont en diminuant, tandis que le chlore augmente proportionnellement, et l'on obtient finalement le produit en question. On le débarrasse d'une petite quantité de chlore libre en le distillant sur du mercure.

Sa production s'explique au moyen de l'équation

$$C^2H^4 + 8\,Cl = 4\,ClH + C^2Cl^4.$$

Ainsi préparé, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur piquante et éthérée. Sa densité est d'environ 1,6. Il bout à 77 degrés et se solidifie à — 23 en une masse cristalline d'apparence nacrée.

La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 5,245; d'où il suit que la formule C^2Cl^4 correspond à 4 vol. de vapeur. En effet, on a

2 vol. de vap. de carbone	= 1,696
8 vol. de chlore	= 19,520
	$\frac{21,216}{4} = 5,304.$

Ce composé renferme :

Carbone	7,80
Chlore	92,20
	100,00

SESQUICHLORURE DE CARBONE CORRESPONDANT AU CARBURE C^4H^6.

Éq. = 215,4 ou 2692,50.

§ 389. Lorsqu'on soumet la liqueur des Hollandais à l'action d'un excès de chlore, sous l'influence de la radiation solaire, on obtient, ainsi que nous l'avons indiqué § 357, divers produits de substitution dont le dernier terme est le chlorure en question. A l'état de pureté, ce corps est solide, transparent et sans couleur. Il cristallise tantôt en prismes, tantôt en lames. Son odeur est camphrée. Il fond à 160 degrés et bout à 182 degrés. Sa densité, sous forme solide, est environ double de celle de l'eau. La densité de sa vapeur est égale à 8,164.

Il renferme :

Carbone	10,14
Chlore	89,86
	100,00

ce qui conduit à la formule

$$C^4Cl^6 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Digitized by Google

CHLORURE DE CARBONE CORRESPONDANT AU GAZ OLÉFIANT.

Éq. = 166 ou 2075,0.

§ 390. C'est un liquide incolore et très-limpide. Il bout vers 120 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. Il n'est pas combustible, néanmoins sa vapeur, mêlée d'un excès d'oxygène, détone lorsqu'on en approche un corps en ignition. L'hydrogène le décompose pareillement à une température élevée, en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique. Les métaux le décomposent encore au rouge; il se produit des chlorures, et le carbone est mis à nu.

Ce composé s'obtient, soit en faisant passer des vapeurs de sesquichlorure de carbone à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, soit en faisant agir du sulfhydrate de sulfure de potassium sur une dissolution alcoolique de sesquichlorure de carbone. On lave la matière à l'eau, on la dessèche sur du chlorure de calcium fondu, puis on la distille.

Sa formation s'explique au moyen de l'équation

$$C^4Cl^6 + 2(KS, HS) = 2HS + 2S + 2KCl + C^4Cl^4.$$

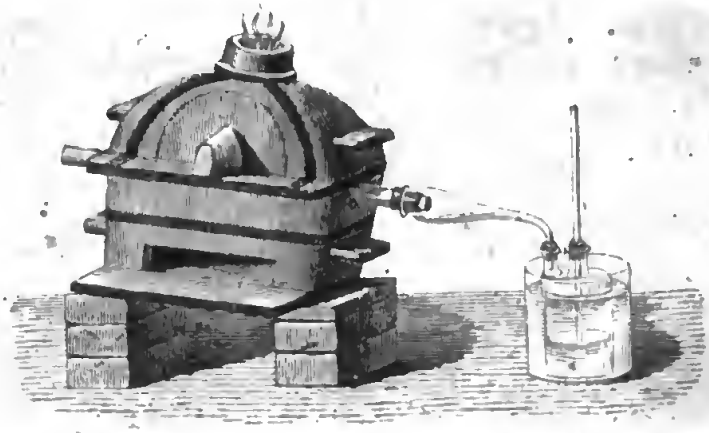
On connaît encore d'autres chlorures de carbone dont il serait superflu de parler en ce moment, et qui dérivent comme les précédents de l'action ultime du chlore sur certains carbures d'hydrogène.

SULFURE DE CARBONE. Éq. = 38 ou 473,0.

§ 391. Ce composé, découvert par Lampadius, s'obtient par la combinaison directe du carbone avec le soufre. On le prépare très-facilement en chauffant le carbone au rouge dans la vapeur de soufre. A cet effet, on introduit des fragments de braise de boulanger dans un tube de porcelaine (*fig.* 128) qu'on engage dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère, en lui donnant une légère inclinaison. L'une des extrémités de ce tube est fermée par un bouchon de liége; on adapte à l'autre une allonge recourbée qui plonge de quelques centimètres dans un flacon rempli d'eau. Le tube étant porté au rouge vif, on introduit de temps à autre des fragments de soufre par l'extrémité opposée à l'allonge, en ayant

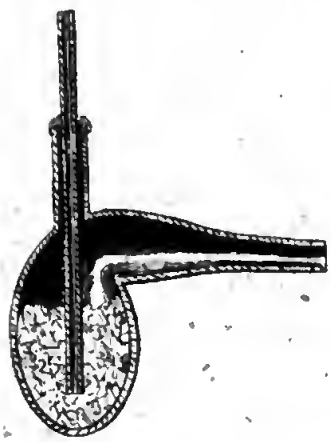
soin de boucher le tube après chaque nouvelle addition. Le soufre fond, se volatilise, rencontre le charbon incandescent et s'y com-

Fig. 128.



bine. Il faut continuer cette opération pendant plusieurs heures pour recueillir une proportion un peu notable de sulfure de carbone.

Fig. 129.



Cette substance peut s'obtenir en quantité plus considérable en substituant au tube de porcelaine une cornue de terre bitubulée, dont on remplit la panse de braise concassée. On engage dans la tubulure verticale (*fig.* 129) un tube de porcelaine d'un plus petit diamètre, qui doit pénétrer jusqu'au fond, puis on réunit ce tube à la tubulure à l'aide d'un lut formé de sable et d'argile. Au tube horizontal on adapte une allonge courbe qui doit plonger, comme dans l'expérience précédente, dans un flacon plein d'eau.

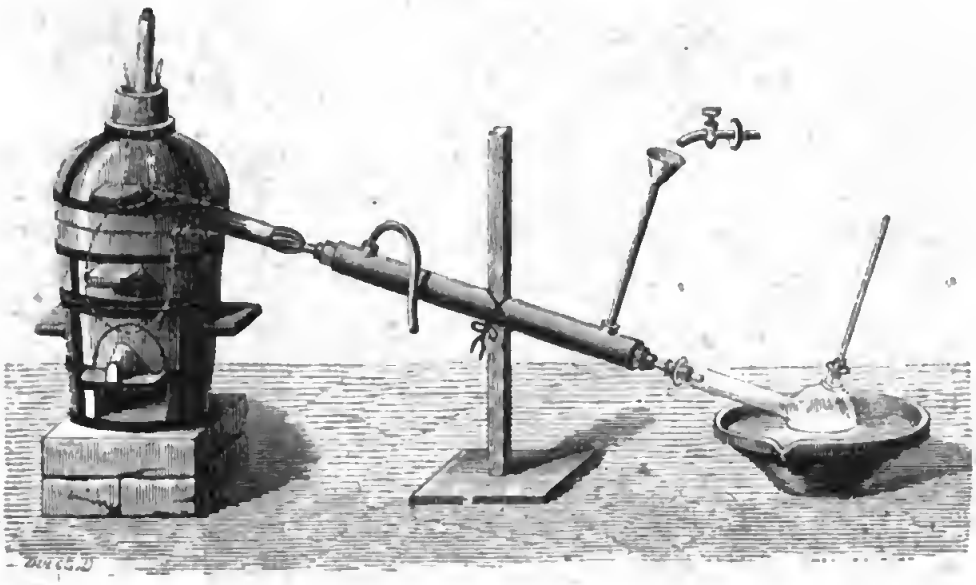
La cornue étant chauffée au rouge vif (*fig.* 130), on laisse tomber un à un par le tube vertical des fragments de soufre, en le bouchant après chaque addition. Le sulfure de carbone se volatilise à mesure qu'il se forme, entraînant des vapeurs de soufre, et vient se condenser au fond de l'eau du flacon. On le débarrasse du soufre qu'il retient en dissolution en le rectifiant une ou deux fois au bain-marie.

§ 392. Ainsi purifié, le sulfure de carbone est un liquide incolore, très-mobile et doué d'une odeur fort désagréable qui rappelle celle des choux pourris. Sa densité est de 1,293 à 0 degré et de 1,271 à 15 degrés.

Il bout à la température de 46 degrés, sous la pression de $0^m,760$, et produit un froid considérable par son évaporation. La densité de sa vapeur est égale à 2,67.

Son pouvoir réfringent est de 1,645.

Fig. 180



Une chaleur rouge intense ne le décompose point.

Il est inflammable et brûle avec une flamme bleue en produisant des acides carbonique et sulfureux. Sa vapeur, mêlée d'oxygène ou d'air, détone avec violence lorsqu'on approche du vase qui contient le mélange un corps en ignition.

Le carbone n'exerce aucune action sur ce corps à la température du rouge vif.

Il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, à laquelle toutefois il communique son odeur fétide. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles le dissolvent facilement.

Il dissout le soufre et le phosphore en grande abondance, et les abandonne sous forme de cristaux par l'évaporation.

Le chlore sec convertit le sulfure de carbone en chlorure de

carbone

$$C^2Cl^4,$$

lorsqu'on fait intervenir soit la chaleur, soit la radiation solaire. Humide, il le change en une belle substance cristallisée douée d'une odeur camphrée dont la composition est exprimée par la formule

$$C^2Cl^4S^2O^4,$$

et qu'on peut considérer comme dérivée, par substitution, d'un éther de la série du méthylène.

Nous reviendrons sur cette substance lorsque nous nous occuperons de l'étude des éthers.

Les métaux le décomposent au rouge en s'emparant du soufre.

Les oxydes de fer, d'étain, de manganèse, le décomposent pareillement au rouge; il se produit un sulfure, ainsi qu'un mélange d'oxyde carbonique et d'acide sulfureux. Les bases alcalino-terreuses, telles que la baryte, la strontiane et la chaux, donnent, dans les mêmes circonstances, un mélange de sulfure et de carbonate alcalin.

Le sulfure de carbone renferme :

Carbone.....	15,79
Soufre.....	84,21
	100,00

résultat qui, combiné avec la densité de vapeur, conduit à la formule

$$CS^2 = 2 \text{ vol. vap.},$$

qui présente la plus grande analogie avec celle de l'acide carbonique

$$CO^2 = 2 \text{ vol.}$$

§ 393. Le sulfure de carbone s'unit aux sulfures alcalins, avec lesquels il forme des combinaisons cristallisables et bien définies, dont on peut exprimer la composition par la formule générale

$$CS^2, MS.$$

Digitized by Google

Ces composés correspondent, comme on le voit, aux carbonates

$$CO^2, MO$$

et n'en diffèrent qu'en ce que l'oxygène s'y trouve remplacé par des quantités équivalentes de soufre. De là le nom d'*acide sulfocarbonique* sous lequel on désigne le sulfure de carbone.

CHAPITRE VINGT-QUATRIÈME.

RÉVISION. — GÉNÉRALITÉS.

Groupement des corps non métalliques en familles naturelles. — Considérations sur lesquelles est basée cette division. — Tableau résumant les propriétés principales et les analogies que présentent entre eux les corps de chaque famille. = Considérations sur les équivalents en volumes. — Théorie de Gerhardt. — Sériation des composés chimiques.

RÉVISION. — GÉNÉRALITÉS.

§ 394. Si nous jetons un coup d'œil attentif sur les différents corps simples qui font le sujet des chapitres précédents, nous demeurerons bientôt convaincus qu'on peut les grouper en séries de familles naturelles. Cette division, adoptée depuis longtemps par M. Dumas dans ses cours, et fondée sur les analogies manifestes que certains d'entre eux présentent les uns par rapport aux autres, offre un avantage qu'on ne saurait méconnaître; car l'étude du corps le plus important de chaque groupe étant faite d'une manière approfondie, l'histoire des autres, sauf quelques faits de détail, s'en déduit tout naturellement.

§ 395. Considérons en premier lieu la famille composée des corps doués des analogies les plus marquées, celle qui comprend le fluor, le chlore, le brome et l'iode, et faisons ressortir tout ce qui résulte de cette étude comparative.

Si nous mettons en regard les nombres qui représentent les équivalents de ces différents corps, nous observons qu'ils vont en croissant en marchant du fluor à l'iode. Ces quatre corps nous offrent, en outre, ce caractère commun que, se combinant à l'hydrogène volume à volume, sans éprouver la moindre condensation, ils donnent naissance à des acides énergiques qui répandent à l'air d'épaisses fumées, en raison de l'affinité que chacun d'eux possède pour la vapeur aqueuse avec laquelle ils forment de véritables com-

binaisons. Nous observerons de plus qu'à mesure que le poids de l'équivalent d'un des corps de la famille augmente, sa tendance à s'unir à l'hydrogène s'affaiblit graduellement; c'est ainsi que le chlore ne saurait enlever l'hydrogène à l'acide fluorhydrique, que le brome et l'iode ne sauraient décomposer l'acide chlorhydrique, tandis que le chlore détruit les acides bromhydrique et iodhydrique d'une manière instantanée. Ainsi, pour me résumer, le fluor possède plus d'affinité pour l'hydrogène que le chlore, le chlore en possède plus que le brome, et ce dernier, à son tour, en possède plus que l'iode.

Le mode de préparation des combinaisons hydrogénées fournies par ces quatre corps simples le démontre, du reste, de la manière la plus nette. En effet, nous avons vu plus haut que l'action de l'acide sulfurique concentré sur les fluorures et les chlorures nous a permis d'obtenir les acides fluorhydrique et chlorhydrique dans un grand état de pureté, tandis que, dans les mêmes circonstances, les bromures donnent un gaz acide que souillent toujours des vapeurs de brome, et les iodures ne donnent guère que des vapeurs d'iode mêlées d'une très-faible proportion d'acide iodhydrique.

Il ressort en outre de l'étude de ces quatre corps que la densité de la substance augmente à mesure que sa volatilité décroît, il en est de même à l'égard des diverses combinaisons qui se correspondent. Enfin, et c'est là le dernier trait que je m'efforcerai de faire ressortir, à mesure que le poids de l'équivalent augmente, l'affinité du corps pour l'oxygène semble s'accroître pareillement, en même temps qu'on voit ce corps prendre un aspect qui le rapproche de plus en plus des métaux.

§ 396. Les résultats généraux que nous venons de signaler ne se bornent pas à cette famille : ce que le chlore, le brome et l'iode viennent de nous présenter, nous le retrouverons dans une seconde famille qui comprend également quatre corps, savoir : l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

On voit, en effet, pour ces corps comme pour les précédents, la volatilité décroître et le point de fusion s'élever à mesure que le poids de la molécule augmente. Nous voyons, en outre, à mesure que se manifeste cette augmentation dans le poids de l'équivalent, la stabilité de la combinaison hydrogénée décroître, et

Digitized by Google

l'apparence du corps simple se rapprocher de plus en plus de celle des métaux. Enfin ces quatre corps en s'unissant à l'hydrogène ne donnent plus, comme ceux du groupe précédent, naissance à des acides énergiques, mais seulement à des acides extrêmement faibles. On peut observer en même temps que la combinaison formée ne résulte plus comme précédemment de volumes égaux d'hydrogène et du corps simple employé, sans condensation. Le volume du composé produit est en effet égal à celui de l'hydrogène qui sert à le former.

§ 397. Considérons maintenant une troisième famille, celle qui comprend l'azote, le phosphore et l'arsenic, auxquels on peut encore associer l'antimoine, puis, comme précédemment, étudions ces différents corps d'une manière comparative.

Entre l'azote et le phosphore on observe de grandes analogies; elles sont plus prononcées encore entre le phosphore et l'arsenic; enfin, entre ce dernier et l'antimoine on ne saurait guère où placer la ligne de démarcation.

L'étude des corps de cette famille va nous conduire à des remarques entièrement semblables aux précédentes : diminution de volatilité, convergence vers l'état métallique, augmentation de densité, élévation du point de fusion à mesure que le poids de l'équivalent augmente; on observe en même temps la décroissance d'affinité pour l'hydrogène ainsi que l'accroissement de l'affinité pour l'oxygène, à mesure que se manifestent ces caractères extérieurs des métaux. Enfin, et ce qui définit nettement les corps de cette famille, c'est que chaque équivalent de ces corps, en s'unissant à trois équivalents d'hydrogène, ne donne plus de composés acides, comme ceux des groupes précédents, mais bien des substances douées de propriétés basiques très-prononcées. De plus, si nous exprimons la composition de ces combinaisons hydrogénées en volume, nous voyons que $\frac{1}{2}$ volume du radical forme avec $1\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène un volume du composé, sous forme gazeuse, ce qui démontre qu'il y a dans ce cas une contraction beaucoup plus grande que dans les composés hydrogénés de la famille précédente.

§ 398. On voit donc, d'après ce que nous venons de dire, qu'à mesure que la proportion d'hydrogène augmente dans ces combinaisons, ainsi que la contraction des éléments qui les constituent,

ces composés marchent de l'état acide vers l'état basique, non par ressauts brusques, mais en passant par des degrés insensibles; ainsi l'on a :

1re FAMILLE. $\frac{1}{2}$ vol. R + $\frac{1}{2}$ vol. de H = 1 vol. RH acide énergique.
2e FAMILLE. $\frac{1}{2}$ vol. R′ + 1 vol. de H = 1 vol. R′H acide très-faible.
3e FAMILLE. $\frac{1}{2}$ vol. R″ + $1\frac{1}{2}$ vol. de H = 1 vol. R″H base énergique.

Quant aux trois derniers corps non métalliques que nous avons étudiés, bore, silicium et carbone, il serait impossible d'en former une famille analogue aux précédentes, ces corps n'ayant de commun que des caractères purement physiques, savoir : d'être infusibles tous trois, fixes tous trois, et tous trois enfin incapables de se dissoudre dans aucun liquide connu.

Nous allons, du reste, afin de nous faire mieux comprendre, résumer sous forme de tableaux les observations précédentes.

1 VOLUME D'HYDROGÈNE DONNE AVEC 1 VOLUME DES CORPS SUIVANTS 2 VOLUMES D'UN ACIDE PUISSANT :

	FLUOR.	CHLORE.	BROME.	IODE.
Symbole	Fl	Cl	Br	I
Densité	»	1,33	3	5
Densité de vapeur	»	2,4 jaune.	4,4 rouge.	8,7 violette.
Point d'ébullition	»	— 50 ou 60°	+ 63	+ 175
Poids équivalent	19	35,5	80	127
Volume équivalent	»	27	26	25
État physique à la température ordinaire	Inconnu.	Gazeux.	Liquide.	Solide.
Apparence	Inconnue.	Transparent.	Idem.	Presque métallique.
Affinité pour H	Extrême.	Très-forte.	Moins forte.	Faible.
Affinité pour O	Aucun composé connu.	Très-faible.	Faible.	Notable.

Équivalents gazeux.

Fluor	Inconnu.
Chlore	2 vol.
Brome	2 vol.
Iode	2 vol.

2 VOLUMES D'HYDROGÈNE DONNENT AVEC 1 VOLUME OU $\frac{1}{2}$ DE VOLUME DES CORPS SUIVANTS 2 VOLUMES D'UN CORPS NEUTRE OU D'UN ACIDE FAIBLE :

	OXYGÈNE.	SOUFRE.	SÉLÉNIUM.	TELLURE.
Symbole	O	S	Se	Te
Densité	»	2	4,3	6,1
Poids de la molécule	8	16	40	64
Volume de la molécule	»	8	9,3	9,5
Point de fusion	»	110°	200°	350°
Point d'ébullition	»	440	Rouge. »	Au-dessus du rouge.
Densité du gaz	1,106	6,67		»
Apparence	Gazeux.	Solide jaune.	Solide rouge brun.	Métallique gris bleuâtre.

Equivalents gazeux.

Oxygène	1 vol.
Soufre	1 vol.
Sélénium	Incomnu.
Tellure	Id.

3 VOLUMES D'HYDROGÈNE DONNENT AVEC 1 VOLUME OU $\frac{1}{2}$ VOLUME DES CORPS SUIVANTS 2 VOLUMES D'UNE BASE :

	AZOTE.	PHOSPHORE.	ARSENIC.	ANTIMOINE.
Symbole	Az	Ph	As	Sb
Densité	»	1,77	5,7	6,7
Poids de la molécule	14	31	75	122
Point de fusion	»	44	Presque rouge.	Rouge.
Point d'ébullition	»	290	Au rouge.	Ne bout pas.
Volume	»	17	18	19
Densité sous forme gazeuse	0,972	4,32	10,3	»
Apparence	Gazeux.	Solide, translucide.	Métallique.	Métallique.

Digitized by Google

Équivalents gazeux.

Azote	2 vol.
Phosphore	1 vol.
Arsenic	1 vol.
Antimoine	Inconnu.

§ 399. On peut rattacher aux combinaisons hydrogénées qui caractérisent si nettement ces différentes familles, les composés oxygénés qui s'y rapportent avec l'état de basicité qu'ils présentent, état qui se lie de la manière la plus étroite à la proportion d'hydrogène contenue dans leur équivalent.

C'est ainsi que si à

$$ClH = 4 \text{ vol.},$$

appartenant à la première famille, on ajoute successivement O^2, O^4, O^6, O^8, on a :

$ClHO^2$, acide hypochloreux,
$ClHO^4$, acide chloreux,
$ClHO^6$, acide chlorique,
$ClHO^8$, acide perchlorique,

composés qui sont tous monobasiques.

Si de même à la molécule

$$S^2H^2 = 4 \text{ vol.}$$

on ajoute O^2, O^4, O^6, O^8, on a :

$S^2H^2O^2$, inconnu,
$S^2H^2O^4$, acide hyposulfureux,
$S^2H^2O^6$, acide sulfureux,
$S^2H^2O^8$, acide sulfurique,

composés qui sont bibasiques.

Si enfin à la molécule

$$PhH^3 = 4 \text{ vol.}$$

on ajoute comme précédemment O^2, O^4, O^6, O^8, on a :

PhH^3O^2, inconnu,
PhH^3O^4, acide hypophosphoreux,
PhH^3O^6, acide phosphoreux,
PhH^3O^8, acide phosphorique,

composés qui sont tous tribasiques.

Digitized by Google

§ 400. Parmi les combinaisons si nombreuses et si variées que nous présente l'étude des corps non métalliques, prenons-en une, comme une sorte d'unité, qui nous servira de type, puis essayons d'y ramener toutes les autres. Prenons, par exemple, l'eau comme la substance qui nous est la plus familière, et comparons à cette eau les différents corps dont l'étude a fait l'objet des leçons précédentes. Nous verrons alors que ce composé peut échanger tantôt son hydrogène, tantôt son oxygène contre certains corps simples ou contre certains groupes plus ou moins complexes, pour engendrer des substances qui présentent avec lui des analogies plus ou moins étroites. Remplaçons, par exemple, dans l'eau, dont nous avons représenté la composition équivalente par le symbole

$$HO = 2 \text{ vol.}$$

l'oxygène par du soufre, du sélénium ou du tellure, nous aurons les composés

$$HS, \quad HSe, \quad HTe,$$

qui présentent avec l'eau les analogies de propriétés les plus manifestes, et qui possèdent en outre le même groupement mécanique, les symboles de ces corps représentant deux volumes comme celui de la vapeur aqueuse.

Substituons maintenant à la place de cet oxygène du chlore, du brome, de l'iode ou du cyanogène, nous aurons les composés

$$HCl, \quad HBr, \quad HI, \quad HCy,$$

qui présentent avec l'eau des analogies de propriétés beaucoup plus éloignées que les composés précédents et dont le groupement mécanique n'est plus le même, les symboles qui servent à les formuler représentant 4 volumes au lieu de 2.

Si donc on dispose les différents corps composés en séries, on voit que par leurs propriétés, par leur manière d'être, les uns s'éloignent, les autres se rapprochent de l'eau, mais que tous peuvent s'y ramener par des substitutions fort simples.

§ 401. Afin de bien comprendre les relations qui existent entre l'eau et les différents composés chimiques, étudions ces derniers au point de vue des échanges des éléments de l'eau, nous pourrons alors saisir les liens qui unissent cette substance de composition si simple aux composés les plus complexes.

Digitized by Google

Prenons de l'eau, par exemple,

$$HO,$$

et faisons agir du chlore sur ce composé. Ce gaz en opère la destruction, ainsi que nous l'avons vu § 227, soit sous l'influence de la chaleur, soit sous l'influence de la lumière, il en expulse l'oxygène, dont il prend la place, et donne le composé

$$HCl,$$

et nous pouvons facilement constater qu'il a fallu 2 volumes de chlore pour remplacer 1 volume d'oxygène, et que le composé

HCl résultant de l'union de 2 vol. H + 2 vol. de Cl occupe 4 vol.,

tandis que

HO résultant de l'union de 2 vol. H + 1 vol. Ox. n'occupe que 2 v.

Si de même nous rapportons l'ammoniaque à l'eau par la substitution à l'oxygène d'une proportion équivalente d'azote, nous trouvons qu'il faut employer $\frac{2}{3}$ de volume de cet élément pour remplacer 1 volume d'oxygène, que par suite le composé

$H Az^{\frac{2}{3}}$ résultant de l'union de 2 v. H + $\frac{2}{3}$ v. d'azote n'occupe que 1 v. $\frac{1}{3}$.

Si dans le but de comparer entre eux ces différents composés nous les ramenons au même volume, nous devrons les formuler de la manière suivante :

$$H^2O^2 = 4 \text{ vol.},$$
$$H\ Cl = 4 \text{ vol.},$$
$$H^3Az = 4 \text{ vol.}$$

Nous avons de la sorte des quantités qui s'équivalent en volumes.

§ 402. Si maintenant, avant de passer outre, nous examinons les corps simples en rapportant leur équivalent à 4 volumes, comme nous l'avons fait pour l'eau, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, nous allons nous trouver amenés, en ce qui les concerne, à des considérations fort curieuses, qui nous démontreront qu'ils présentent une différence essentielle suivant qu'on les considère à l'état libre ou bien à l'état de combinaison. Un exemple particulier va nous permettre de nous faire mieux comprendre.

Digitized by Google

Lorsque nous mettons du chlore en présence de la potasse étendue, nous donnons naissance tout à la fois à du chlorure de potassium et à de l'acide hypochloreux qui s'unit à l'excès d'alcali. Telle est la réaction que nous avons formulée § 242 et que nous répéterons ici :

$$2\,Cl + 2\,KO = ClK + ClO,\ KO.$$

Si nous faisons agir sur la même dissolution de potasse le chlorure de cyanogène gazeux CyCl, nous donnerons naissance, comme précédemment, à du chlorure de potassium et à de l'acide cyanique qui s'unit à l'excès d'alcali ; c'est ce qu'exprime du reste l'équation

$$Cy\,Cl + 2\,KO = Cl\,K + Cy\,O,\ KO.$$

Ce dernier phénomène pouvant être considéré comme le résultat d'une double décomposition entre le chlorure de cyanogène et l'oxyde alcalin, nous serons pareillement obligés d'admettre que dans l'action du chlore sur la potasse il se produit un phénomène entièrement analogue, qu'il s'opère, comme précédemment, une double décomposition, et que le chlore à l'état libre n'est pas dans le même état que dans le chlorure de potassium. Nous devrons donc alors doubler l'équivalent du chlore et le formuler de la manière suivante :

$$Cl^2 = Cl,\ Cl = 4\ \text{vol.},$$

ce qui ferait du chlore libre un chlorure de chlore analogue au chlorure de cyanogène. L'acide chlorhydrique résulterait alors de la substitution d'une molécule d'hydrogène dans le corps (Cl, Cl) et par suite l'équivalent de l'hydrogène devra s'écrire :

$$H^2 = H,\ H = 4\ \text{vol.},$$

ce qui ferait de ce corps, comme pour le chlore, un hydrure d'hydrogène. Nous aurons pareillement

$$O^4 = O^2.O^2 = 4\ \text{vol.},$$

et si par suite nous substituons H^2 à O^2, qui en est l'équivalent, nous aurons

$$H^2O^2 = 4\ \text{vol. vap. aqueuse},$$

que nous considérerons comme le véritable équivalent de l'eau.

§ 403. Si nous rapprochons des considérations précédentes les phénomènes qui se produisent toutes les fois que dans une réaction il y a production ou séparation d'eau, nous voyons en effet que ce n'est jamais HO qui naît ou se sépare, mais bien H^2O^2 ou quelque multiple; il en est de même en ce qui concerne l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. Il conviendra donc, toutes les fois que nous voudrons étudier des corps simples ou composés, de rapporter leur équivalent à 4 volumes.

Si nous prenons maintenant cette eau, substance si simple, si familière à tous, dont la composition est si nettement établie, comme un véritable type, nous allons voir que rien n'est plus facile que d'y rattacher les différents composés que nous avons examinés jusqu'à présent et ceux beaucoup plus nombreux qu'il nous reste encore à étudier.

En effet, substituons aux 2 équivalents d'hydrogène de l'eau un métal quelconque, nous aurons l'oxyde

$$M^2O^2,$$

dont la densité, sous forme gazeuse, correspondrait probablement à 4 volumes comme celle de l'eau, s'il était possible, comme pour cette dernière, de la réduire en vapeur. Si nous ne remplaçons qu'un seul équivalent d'hydrogène par le métal en question, nous donnerons naissance à l'hydrate

$$\left.\begin{matrix} H \\ M \end{matrix}\right\} O^2.$$

Rien donc de plus facile que de faire dériver de l'eau les différents oxydes métalliques de composition analogue. Qu'on fasse agir, en effet, 1 équivalent de potassium sur 1 molécule d'eau correspondant à 4 volumes, nous obtiendrons l'hydrate de potasse, tandis que nous donnerons naissance à l'oxyde anhydre en faisant intervenir 2 molécules du métal alcalin.

Si nous remplaçons maintenant ces radicaux simples par des radicaux complexes, nous pourrons expliquer tout aussi facilement la génération des acides que nous avons étudiés dans la première partie de ce Traité. En effet, substituons à l'hydrogène de l'eau, soit en partie, soit en totalité, les radicaux composés

$$SO^2, \quad AzO^4, \quad ClO^4, \text{ etc.},$$

nous obtiendrons dans le cas du remplacement d'une seule molécule d'hydrogène,

$$\left.\begin{matrix} H \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. acide sulfurique monohydraté,}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ AzO^4 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. acide azotique monohydraté,}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ ClO^4 \end{matrix}\right\} O^2 = ? \quad \text{acide chlorique hydraté.}$$

Dans le cas où les 2 équivalents d'hydrogène de l'eau sont remplacés par les groupes précédents, on a

$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ SO^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. acide sulfurique anhydre,}$$

$$\left.\begin{matrix} AzO^4 \\ AzO^4 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. acide azotique anhydre,}$$

$$\left.\begin{matrix} ClO^4 \\ ClO^4 \end{matrix}\right\} O^2 = ? \quad \text{acide chlorique anhydre.}$$

Si nous remplaçons maintenant tout à la fois dans l'eau la moitié de l'hydrogène par un métal et l'autre moitié par un des groupes précédents, nous aurons

$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ M \end{matrix}\right\} O^2, \text{ sulfates,}$$

$$\left.\begin{matrix} AzO^4 \\ M \end{matrix}\right\} O^2, \text{ azotates,}$$

$$\left.\begin{matrix} ClO^4 \\ M \end{matrix}\right\} O^2, \text{ chlorates.}$$

§ 404. Mais parmi ces composés qui dérivent de l'eau par la simple substitution de certains groupes à l'hydrogène, il en est qui présentent entre eux des analogies tout aussi frappantes que celles que nous offrent le chlore, le brome et l'iode, tandis qu'ils n'ont que des ressemblances beaucoup plus éloignées avec d'autres corps qui, par l'ensemble de leurs propriétés, peuvent à leur tour se grouper l'un à côté de l'autre, constituant une nouvelle famille différente de la première, mais unis entre eux par des liens de parenté

tout aussi étroits. De là l'établissement de diverses *séries* qui reproduisent les curieuses analogies que nous avons fait ressortir à l'égard des familles naturelles des corps simples non métalliques.

Cette *sériation* des corps analogues présente un immense avantage dans l'étude des phénomènes chimiques, en ce qu'elle permet de déduire de la connaissance parfaite des propriétés d'un des corps les plus importants de la série, de la famille, l'histoire à peu près complète des autres termes qui la composent. Une série donc étant établie, pour en faire une étude complète, le chimiste n'aura qu'à choisir le terme qui lui paraîtra le plus convenable suivant les analogies qu'il voudra faire ressortir et qu'il lui paraîtra plus utile de formuler.

Ce terme sera comme une sorte de pivot autour duquel tourneront tous les composés qui lui correspondent par leurs propriétés, leur composition, et par la similitude des métamorphoses auxquelles ils donnent naissance, par leur contact avec les différents réactifs; c'est ce qu'il nous sera facile de faire ressortir d'une manière beaucoup plus nette, lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières organiques.

§ 405. Parmi les corps qui peuvent ainsi se substituer à l'hydrogène, les uns comme les métaux alcalins ou certains carbures d'hydrogène C^2H^3, C^4H^5, qu'on peut considérer, en raison de leurs fonctions chimiques, comme de véritables métaux composés, viennent se placer à sa gauche, tandis que d'autres analogues au chlore, au brome, tels que Cy, SO^2, AzO^4, etc., viennent se placer à sa droite. On voit donc que par de simples subtitutions effectuées dans la molécule de l'eau, on peut passer des bases les plus énergiques, telles que la potasse et la soude, aux acides les plus puissants, tels que les acides azotique et sulfurique, en passant par des intermédiaires qui leur servent de transition, tels que l'alumine, l'oxyde d'antimoine et l'acide arsénieux.

Si de même dans la double molécule d'hydrogène = 4 volumes, nous remplaçons 1 ou 2 équivalents par un corps simple ou par un groupe complexe fonctionnant d'une manière analogue, nous donnerons naissance à des séries nombreuses de composés qui s'y rattacheront d'une manière plus ou moins étroite. C'est ainsi que si nous remplaçons H par les différents carbures d'hydrogène C^2H^3, C^4H^5, C^6H^7, etc., nous aurons une série fort remarquable de com-

posés homologues du gaz des marais qu'on pourra formuler de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} = C^2H^4, \text{ gaz des marais} = 4 \text{ vol.}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} = C^4H^6, \text{ hydrure d'éthyle} = 4 \text{ vol.}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} = C^6H^8, \text{ hydrure de propyle} = 4 \text{ vol.}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^8H^9 \end{matrix}\right\} = C^8H^{10}, \text{ hydrure de butyle} = 4 \text{ vol.}$$

Le remplacement de 2 molécules d'hydrogène par 2 molécules des groupes précédents nous donnera :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} = C^4H^6, \text{ méthyle} = 4 \text{ vol. isomère de l'hyd. d'éthyle.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} = C^8H^{10}, \text{ éthyle} = 4 \text{ vol. isomère de l'hydr. de butyle.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} = C^6H^8, \text{ méthyl-éthyle} = 4 \text{ vol. isom. de l'hyd. de prop.}$$

.....

Si nous remplaçons maintenant une des deux molécules d'hydrogène par un corps simple et par un groupe complexe, nous aurons :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ Chlorure de méthyle} = 4 \text{ vol.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ Chlorure d'éthyle} = 4 \text{ vol.}$$

$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ Acide chlorosulfurique} = 4 \text{ vol.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ Chlorure d'acétyle} = 4 \text{ vol.}$$

§ 406. L'hydrogène en s'échangeant contre certains groupes donne naissance à des corps qui se rapprochent des métalloïdes ; en s'échangeant contre d'autres groupes, il engendre des corps analogues aux métaux.

De même l'hydrogène dans l'eau s'échangeant contre certains groupes donne naissance à des composés basiques, tandis qu'il engendre des composés acides en s'échangeant contre d'autres. C'est ainsi que la substitution des corps K, Na, Mg, C^2H^3, C^4H^3, etc., à l'hydrogène dans la double molécule d'eau donne naissance à des composés basiques dont le pouvoir alcalin va en diminuant du premier au dernier, tandis que la substitution des corps Cy, Cl, Br, $C^4H^3O^2$, AzO^4, SO^2, etc., donne au contraire des produits acides dont le pouvoir acide va en s'accroissant du premier au dernier.

Lorsque nous disons qu'entre la potasse et l'acide sulfurique il y a complète opposition de propriétés, cela tient à ce que nous mettons en parallèle deux points qui sont séparés l'un de l'autre par des intermédiaires considérables; mais si nous comparons successivement la potasse à la magnésie, puis la magnésie à l'alumine, l'alumine à l'oxyde d'antimoine, l'oxyde d'antimoine à l'acide arsénieux, l'acide arsénieux à l'acide borique, et finalement l'acide borique à l'acide sulfurique, nous voyons cette opposition disparaître graduellement.

Il n'y a pas, à proprement parler, de corps absolument opposés par leurs propriétés. Cette opposition ne se manifeste que lorsqu'on vient à comparer deux échelons de cette immense échelle, situés à des distances éloignées l'un de l'autre.

Les acides et les bases forment donc les deux extrêmes d'une série, de même que les métalloïdes et les métaux forment les extrêmes d'une autre série. Entre les acides et les bases, les métalloïdes et les métaux, viennent se placer des corps nombreux qui permettent de passer de l'un à l'autre par des dégradations pour ainsi dire insensibles. La nature ne procède jamais par ressauts brusques, on ne marche d'un de ses extrêmes vers l'autre qu'en passant par des intermédiaires dans lesquels les propriétés de ceux qui occupent le haut et le bas de l'échelle sont difficiles à apercevoir. De là la nécessité, pour bien se faire comprendre, de considérer les points extrêmes, et non les termes moyens.

§ 407. Dans le contact des corps, nous voyons naître à chaque instant des métamorphoses; pour les bien saisir, il faut les rapporter, ainsi que nous aurons l'occasion de le constater dans une foule de circonstances, à la double décomposition, qui est l'expression la plus générale des réactions chimiques.

Si dans quelques circonstances il paraît impossible de rapporter à cette cause les métamorphoses qui s'accomplissent entre les corps mis en présence, cela tient à ce que le produit final, qui naît de ce contact, est le résultat de plusieurs décompositions successives qu'il ne nous a pas été permis de suivre. Ce caractère fondamental, qui donne la clef de la constitution moléculaire des composés organiques les plus compliqués, aussi bien que des composés les plus simples de la nature minérale, comme nous aurons l'occasion de le constater dans un prochain chapitre, nous permet de nous rendre compte de la formation des divers composés connus et de prévoir la formation d'un plus grand nombre de composés à découvrir.

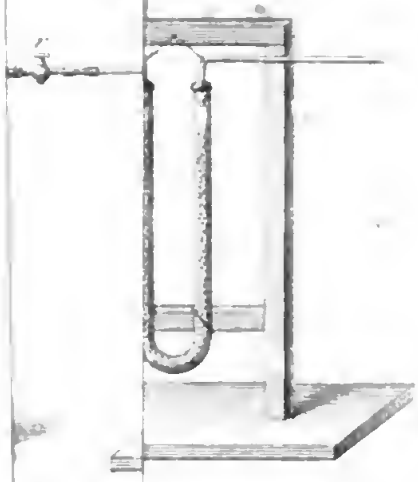
Je me réserve de vous donner de plus amples détails sur ces matières importantes, à l'époque où nous exposerons des généralités sur les composés de la nature organique.

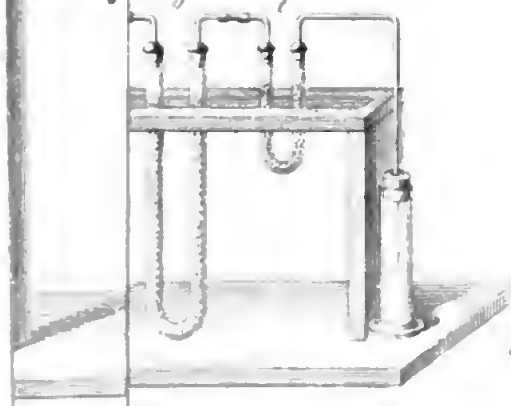
Ces vues ingénieuses qui permettent d'apporter de si grandes simplifications à l'étude chimique des corps résultent des travaux accomplis dans ces dernières années par MM. Williamson et Gerhardt. C'est surtout ce dernier qui les a développées de la manière la plus nette, la plus heureuse et la plus complète dans des Mémoires du plus haut intérêt, en s'appuyant tant sur ses expériences propres que sur celles de ses contemporains et de ses devanciers.

FIN DU TOME PREMIER.

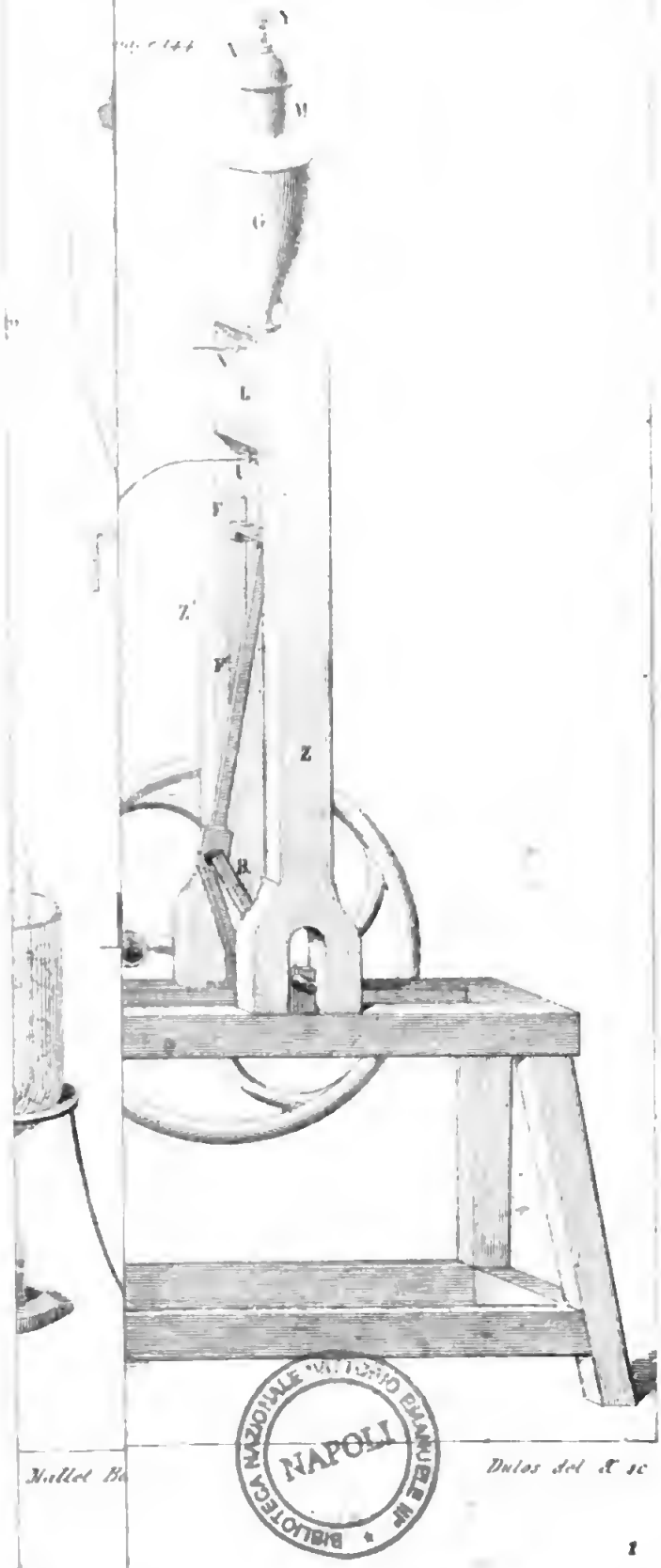
644253

Pl. I.





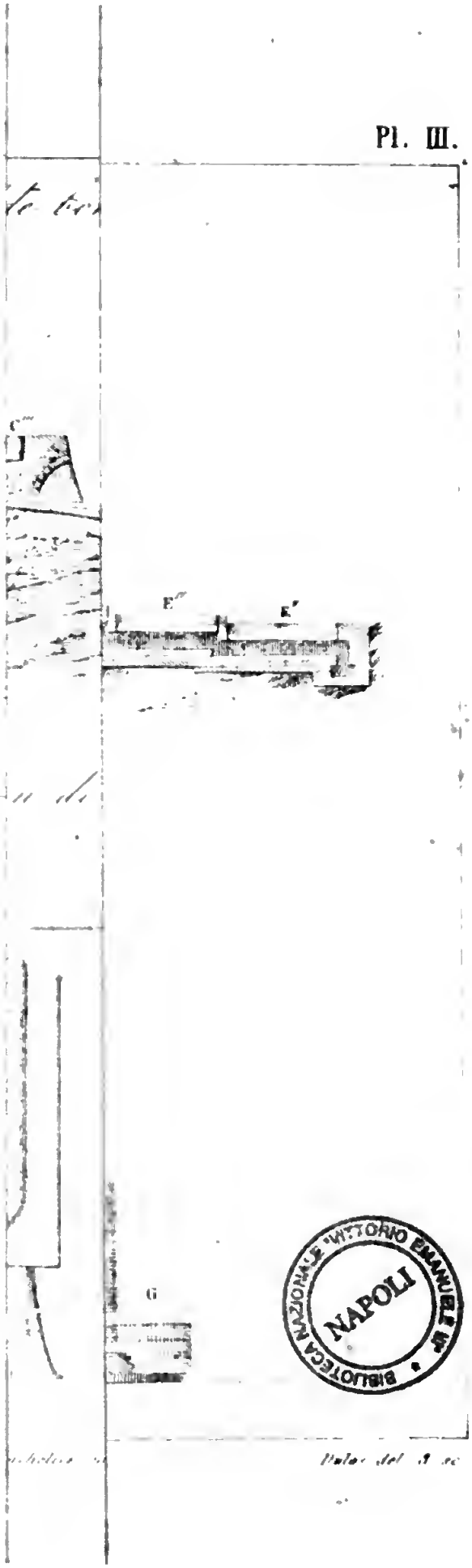
ZIONALE "VITTORIO EMANUELE III"
APOLI



BIBLIOTECA NAZIONALE VITTORIO EMANUELE III NAPOLI

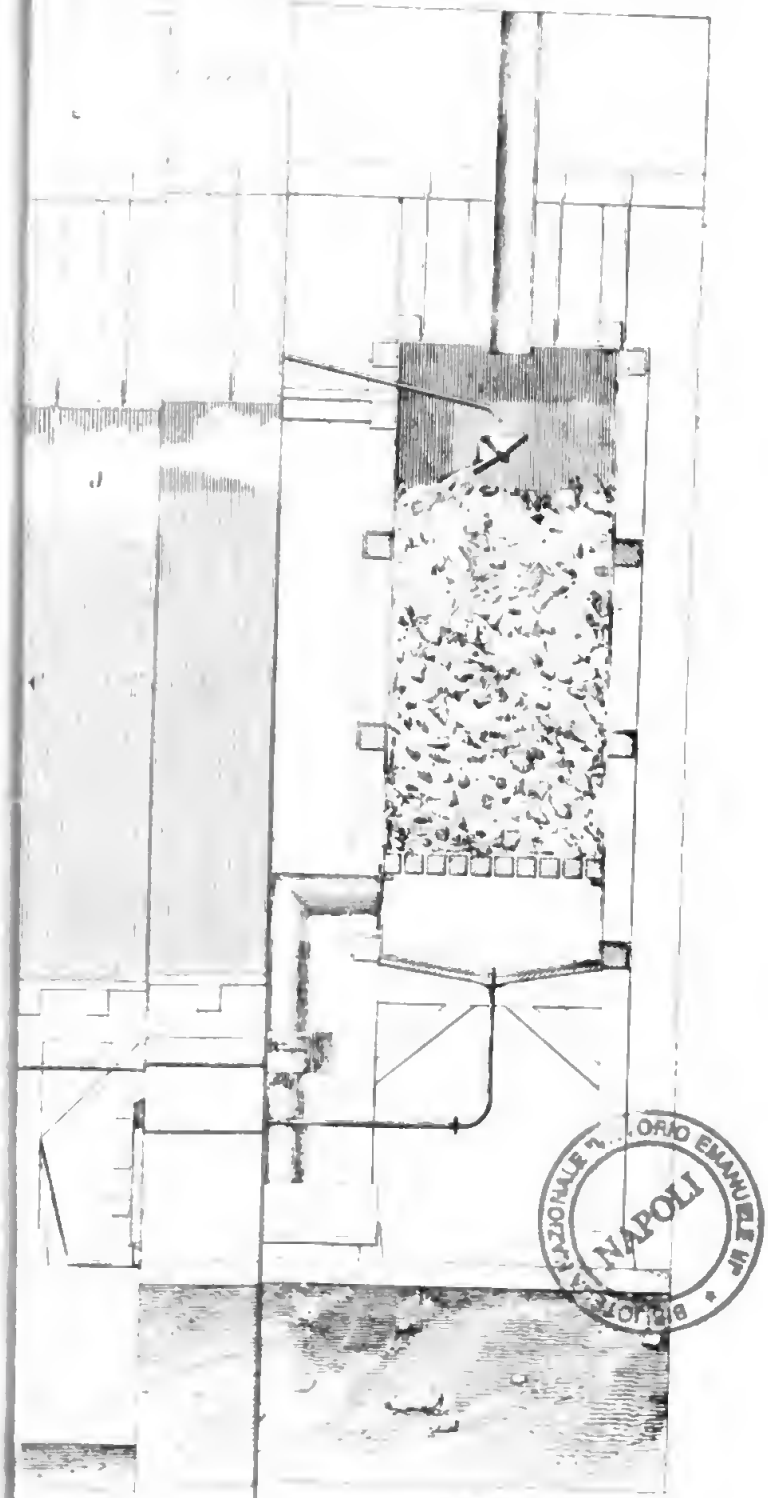
Digitized by Google

Digitized by Google



BIBLIOTECA NAZIONALE VITTORIO EMANUELE III
NAPOLI

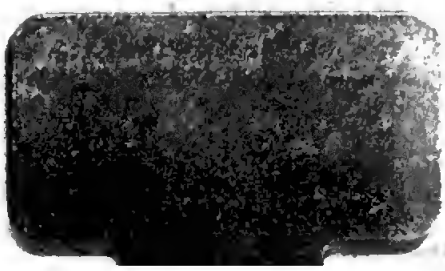
Digitized by Google



BIBLIOTECA NAZIONALE VITTORIO EMANUELE III
NAPOLI

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google